

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky a mezioborových inženýrských studií

Studijní program: B2612 – Elektrotechnika a informatika
Studijní obor: 1802R022 – Informatika a logistika

**Možnosti použití geopolymérů pro stabilizaci
odpadů**

**The potential use of geopolymers for waste
stabilization**

Bakalářská práce

Autor:	Marek Bilčák
Vedoucí práce:	Doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.
Konzultant:	Ing. Lenka Lacinová

V Liberci 16.5.2008

originál zadání práce

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé bakalářské práce a prohlašuji, že **souhlasím** s případným užitím mé bakalářské práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom(a) toho, že užít své bakalářské práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Děkuji všem, kteří mi pomohli při realizaci této bakalářské práce. Za její téma M. Černíkovi, za významnou pomoc v laboratoři i mimo ni L. Lacinové. Za geopolymerní materiál a návod k jeho přípravě panu P. Roubíčkovi z ČLUZ, a.s. Dále za vstřícný postoj a poskytnutý materiál fotolabu Kodak Express Kubát a TJ Start, Krásná Studánka. Nakonec díky všem ostatním za trpělivost a ochotu pomoci.

Abstrakt

V bakalářské práci je zkoumána možnost použití geopolymérů pro stabilizaci kontaminované zeminy, popílků či kalů. To může tvořit ekonomicky a ekologicky přijatelnou alternativou k ukládání takových materiálů na skládky nebezpečného odpadu. Těžiště práce spočívá ve zkoumání fixace chromu, niklu, zinku, olova a kadmia, uměle přidaných do antuky, v geopolymerní matrici Baucis H160. Hodnoceny jsou výluhy ve vodě dle ČSN EN 12457-4 [1] a v kyselině octové podle normy TCLP [2]. Naměřené koncentrace těžkých kovů ve výluzích, stejně jako pH výluhů, zařazují naše vzorky do druhé třídy vyluhovatelnosti odpadů. Nejlepší výsledky dosahuje zachycení zinku a kadmia. Problematická je hodnota pH, protože se blíží horní hranici stanovené druhou třídou vyluhovatelnosti. Rovněž problematický byl pokus s reálným čistírenským kalem. Z něj se nepodařilo vytvořit geopolymér. Pro určitý druh odpadů je však geopolymerní matrice Baucis H160 vhodným způsobem na jeho stabilizaci.

Abstract

In my bachelor work is studied the possibility of the use of geopolymers to stabilize the contaminated soil, sludge or ash. This may constitute an economically and environmentally acceptable alternative to the imposition of such materials to hazardous waste landfills. The focus of the work lies in examining fixation chromium, nickel, zinc, lead and cadmium, artificially added to clay in geopolymer matrix Baucis H160. Conclusions are made by extracts in the water according to ČSN EN 12457-4 [1] and acetic acid in accordance with the standard TCLP [2]. According to the measured concentrations of heavy metals in leachant, as well as the pH of liquors, are our samples classified into the second-class of leachability for waste. The best results are achieved by capturing zinc and cadmium. Problematic is pH, because it is close to the upper limit set by second-class of leachability. Also problematic was a attempt to work with real sludge. It failed to create a geopolymer from it. For certain types of waste geopolymer matrix Baucis H160 seems as appropriate way to stabilize.

Obsah

Prohlášení.....	3
Poděkování.....	4
Abstrakt.....	5
Obsah.....	6
Seznam obrázků.....	8
Seznam grafů.....	8
Seznam tabulek.....	8
Seznam zkratk.....	9
1 Úvod.....	10
2 Teoretická část.....	11
2.1 Anorganická pojiva.....	11
2.1.1 Alkalicky aktivovaná pojiva.....	11
2.1.2 Mechanismus alkalické aktivace.....	11
2.1.3 Průmyslový význam alkalické aktivace.....	12
2.1.4 Metakaolinit.....	12
2.1.5 Lupek.....	13
2.2 Vodní sklo.....	13
2.3 Alkalicky aktivované materiály.....	14
2.4 Geopolymery.....	14
2.4.1 Definice geopolymery.....	14
2.4.2 Struktura geopolymery.....	14
2.4.3 Příprava geopolymery.....	16
2.5 Praktické aplikace geopolymery.....	17
2.5.1 Aplikace ve stavebnictví.....	17
2.5.2 Sanace těžkých kovů v matrici geopolymery.....	18
3 Experimentální část.....	20
3.1 Tvorba a analýza vzorků.....	20
3.1.1 Materiál - geopolymerní pojivo.....	20
3.1.2 Materiál - plnivo.....	20
3.1.3 Metoda spikování.....	21

3.1.4 Použité formy.....	21
3.1.5 Příprava vzorků.....	21
3.1.6 Vyluhování.....	23
3.1.7 Měření.....	24
3.2 Antuka, první série experimentů.....	26
3.2.1 Materiál, postup.....	26
3.2.2 Výsledky.....	27
3.3 Série experimentů s pískem.....	31
3.3.1 Materiál.....	31
3.3.2 Výsledky.....	31
3.4 Antuka, druhá série experimentů.....	35
3.4.1 Materiál, postup.....	35
3.4.2 Výsledky.....	35
3.4.3 Vyhodnocení - kationty.....	38
3.4.4 Vyhodnocení - anionty.....	43
3.4.5 Shrnutí druhé fáze experimentů s antukou.....	44
3.5 Série experimentů s kalem.....	45
3.5.1 Materiál.....	45
3.5.2 Výsledky.....	45
4 Závěr.....	47
Seznam použité literatury.....	49
Příloha A – Kompletní výsledky výluhu – plnivo antuka, 1. série.....	51
Příloha B – Kompletní výsledky výluhu – plnivo antuka, 2. série.....	52
Příloha C – Kompletní výsledky výluhu – plnivo písek.....	54

Seznam obrázků

Obrázek 1: Zobrazení struktury geopolymerních materiálů, převzato z [3], [10].....	15
Obrázek 2: Geopolymerní řetězec, převzato z [3].....	16
Obrázek 3: Proces geopolymeryzace, převzato z [10].....	16
Obrázek 4: Geopolymerní drť - plnivo antuka, doba tuhnutí 5 dní.....	22
Obrázek 5: Zábrusové lahve - použití pro výluhy.....	24
Obrázek 6: Geopolymerní vzorky, plnivo antuka, 1. série, 2. etapa.....	26
Obrázek 7: Geopolymerní vzorek - před drcením, plnivo písek, doba tuhnutí 5 dní.....	34
Obrázek 8: Geopolymerní vzorek - začátek drcení, plnivo písek, doba tuhnutí 27 dní.	34
Obrázek 9: Drcený kal.....	45
Obrázek 10: Výsledek experimentů s kalem.....	46

Seznam grafů

Graf 1: Závislost množství vyloužených kontaminantů na matrici a času tuhnutí, převzato z [13].....	19
Graf 2: Výluh kationtů - čistá a spikovaná antuka, 2. série.....	39
Graf 3: Výřez z grafu výluhu kontaminantů - čistá a spikovaná antuka, 2. série.....	39
Graf 4: Výluh zinku - spikovaná antuka, 2. série.....	40
Graf 5: Výluh niklu - spikovaná antuka, 2. série.....	40
Graf 6: Výluh olova - spikovaná antuka, 2. série.....	40
Graf 7: Výluh kadmia - spikovaná antuka, 2. série.....	41
Graf 8: Výluh chromu - spikovaná antuka, 1. série - loužící činidlo voda.....	42
Graf 9: Výluh aniontů - čistá a spikovaná antuka, 2. série.....	43
Graf 10: Výluh dusičnanů - spikovaná antuka, 2. série.....	44

Seznam tabulek

Tabulka 1: Vliv poměru Si : Al na podobu alkalicky aktivovaného materiálu.....	15
Tabulka 2: pH kapalin – plnivo antuka, 1. série.....	27
Tabulka 3: Výsledky výluhu kationtů – plnivo antuka, 1. série, loužící činidlo HCl.....	27
Tabulka 4: Výsledky výluhu kationtů – plnivo antuka, 1. série, loužící činidlo NaOH.....	28

Tabulka 5: Účinnost spikování kovů - plnivo antuka, 1. série, loužící činidlo voda.....	29
Tabulka 6: Výsledky výluhu – plnivo antuka, 1. série, loužící činidlo voda.....	30
Tabulka 7: pH kapalin – plnivo písek.....	31
Tabulka 8: Vodivost kapalin – plnivo písek.....	31
Tabulka 9: Výsledky výluhu - plnivo písek, loužící činidlo kyselina octová.....	32
Tabulka 10: Výsledky výluhu - plnivo písek, loužící činidlo voda.....	33
Tabulka 11: Spikování antuky - druhá série experimentů.....	35
Tabulka 12: pH kapalin – plnivo antuka, 2. série.....	35
Tabulka 13: Vodivost kapalin – plnivo antuka, 2. série.....	36
Tabulka 14: Výsledky výluhu – plnivo antuka, 2.série, loužící činidlo kyselina octová	36
Tabulka 15: Výsledky výluhu - plnivo antuka, 2. série, loužící činidlo voda.....	37
Tabulka 16: Účinnost spikování kovů - plnivo antuka, 2. série, loužící činidlo voda....	38
Tabulka A.1: Výsledky výluhu - plnivo antuka, 1. série, loužící činidlo voda.....	51
Tabulka B.1: Výsledky výluhu – plnivo antuka, 2. série, loužící činidlo voda.....	52
Tabulka B.2: Výsledky výluhu – plnivo antuka, 2. série, činidlo kys. octová.....	53
Tabulka C.1: Výsledky výluhu – plnivo písek, loužící činidlo voda.....	54
Tabulka C.2: Výsledky výluhu – plnivo písek, loužící činidlo kyselina octová.....	55

Seznam zkratek

GP Geopolymer, geopolymerní

1M Jednomolární

TCLP Toxicity Characteristic Leaching Procedure

1 Úvod

Následující práce se zabývá možným využitím geopolymérů v oblasti sanačních technologií. Cílem práce bylo potvrdit, že geopolymérisace je vhodnou střední cestou mezi stávajícími technologiemi sanace kontaminovaných odpadů. Z nich můžeme jmenovat cementaci, tedy zalití materiálu zpravidla do betonu. Bohužel takový postup je neefektivní kvůli množství kontaminantů, které je z materiálu možné vyloužit. Zalití materiálu do skla, vitrifikace, je naopak příliš drahá. Pracujeme s požadavkem, aby geopolymérisace byla ekonomicky srovnatelnou alternativou k ukládání kontaminovaného materiálu na skládky nebezpečného odpadu. Výsledný materiál tak musí být ve stavu, kdy se z něj vylouží minimum kontaminantů.

Reakce vedoucí ke vzniku alkalicky aktivovaných jsou materiálů popsány již od roku 1959 [3]. Termín geopolymér navrhl profesor Davidovits na konci sedmdesátých let [4]. Od této doby se datuje i jejich výzkum. Do nedávné doby se však jednalo převážně o aplikace ve stavebnictví [5], technologie pro inhibování kontaminantů obsažených v odpadech zůstávaly stranou.

Do geopolymerní matrice jsme se pokoušeli zabudovat kontaminanty. Naše práce se zaměřila na množství vyloužených kationtů – chrom, kadmium, nikl, olovo, zinek. Sledovali jsme i množství vyloužených aniontů – chlorid, dusitan, bromid, dusičnan, fosforečnan, síran. Testován je standardizovaný vodný výluh podle [1], částečně i vyloužení v extrémně kyselém a zásaditém prostředí. Rovněž jsme zkoumali výluh v kyselině octové, který se řídí americkým standardem TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) [2].

2 Teoretická část

2.1 Anorganická pojiva

Termínem pojiva se označují látky, které lze upravit do tekuté nebo kašovitě formy. Z ní relativně snadno přecházejí do formy pevné. V důsledku tohoto procesu mají pojiva schopnost spojit nesoudržná zrna nebo kusy různých látek v kompaktní hmotu.

Do kategorie anorganických pojiv můžeme zařadit například sádro a síranová pojiva, vápno nebo cementy.

2.1.1 Alkalicky aktivovaná pojiva

Alkalicky aktivovaná pojiva tvoří podskupinu anorganických pojiv. Pro úpravu těchto látek do kašovitě formy volíme přidání alkalického roztoku, zpravidla na bázi Na nebo K. Jejich pozitivním přínosem je urychlení hydratace. Důsledkem potom ovlivnění časů tuhnutí a tvrdnutí látek, v nichž jsou přítomna tato pojiva. Negativum spatřujeme ve vytváření některých nežádoucích fází.

2.1.2 Mechanismus alkalické aktivace

Jako první popisuje alkalickou aktivaci kaolinitických látek, popílků a strusek profesor V. D. Gluchovskij v roce 1959. Výsledky svého výzkumu shrnuje v publikaci Gruntosilikaty [3]. V České republice se výzkumem alkalické aktivace zabývá od roku 1973 Ústav skla a keramiky VŠCHT v Praze.

Princip alkalické aktivace závisí na typu materiálu, od kterého proceduru alkalické aktivace očekáváme. Není vždy stejný. Platí princip, že molekuly původního materiálu jsou ve výsledku spojeny v makromolekuly, které známe převážně z organických řetězců.

Abychom se dostali k materiálům nazývaným geopolymery, je podle [6] a [7] nejprve potřeba uvolnit stávající vazby (odbourat hlinito-křemičitan), což se děje v silně zásaditém prostředí. Atomy Al pronikají do struktury Si-O-Si a vznikají aluminosilikátové gely, takzvané geopolymerní prekursor. To platí v ideálním případě,

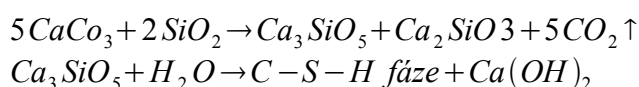
tedy při příhodném poměru koncentrace pevné látky a alkalického aktivátoru. Alkalický aktivátor reaguje s Si-Al prekurzory. Tak vzniká produkt, v našem případě geopolymér.

Přesnější vyjádření je složitější. Samotný proces alkalické aktivace totiž není dosud zcela popsán.

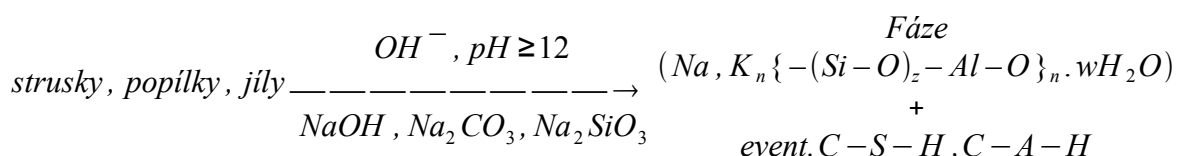
2.1.3 Průmyslový význam alkalické aktivace

Alkalicky aktivované materiály jsou pojímány jako alternativa k materiálům připraveným z Portlandského cementu. Pojďme se tedy podívat na výrobní postup v obou případech:

Portlandský cement:



Alkalická aktivace:

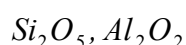
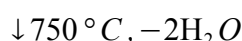
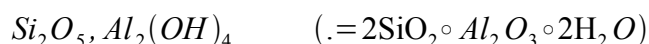


Při vzniku Portlandského cementu vidíme velkou spotřebu energie a uvolnění oxidu uhličitého, což je z dnes zásadní problém pro ekologii. Problémem alkalické aktivace je naopak cena, hlavně aktivátoru.

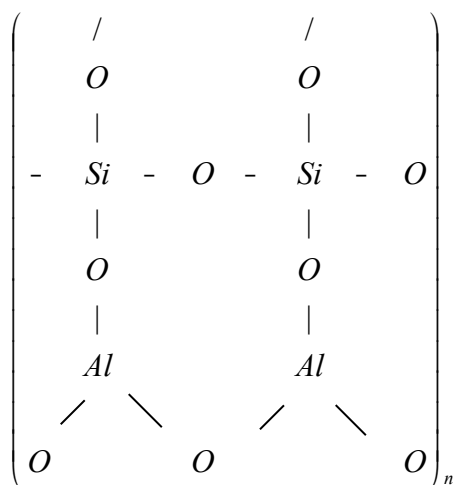
Pro rozhodnutí, jakou technologii použít, vycházíme z vlastností materiálu, který technologie poskytne. Význam a vlastnosti materiálů z cementu jsou známy o mnoho déle, než je tomu v případě alkalicky aktivovaných materiálů. Toto téma však již bylo zkoumáno z různých stran a výsledky jsou popsány v příslušné literatuře. Jejich sumář poskytuje například [8].

2.1.4 Metakaolinit

Strukturovaný chemický vzorec metakaolinitu ukazuje nádhernou reaktivitu systému (schopnost přemostění různých skupin materiálu – superreaktivní oxid)



Podstatná je teplota – proto je také výsledný materiál označován jako MK-750



Toto je vize, kterou prezentuje francouzský profesor Joseph Davidovits [4]. Metakaolinit pokládá za velice perspektivní materiál pro alkalickou aktivaci. Jednak z hlediska vlastností, dostupnosti zpracování a také cenové dostupnosti.

2.1.5 Lupek

Lupek je usazenou horninou, jejíž podstatnou část tvoří kaolinit. Jde o horninu, která je pevná, za sucha se rozpadá. Pro své vlastnosti je tradičně využíván v keramickém průmyslu, podobně jako kaolinit. Liší se od sebe tím, že kaolinit se vyskytuje ve své práškové podobě, lupek je nutno drtit. V Čechách jsou naleziště lupku v Kladensko-rakovnické pánvi. Těží se v okolí Nového Strašecí (České lupkové závody, a.s.).

2.2 Vodní sklo

Podle [9] se sodnokřemičité sklo taví z písku a sody v kontinuální vanové peci při teplotách 1300-1400 °C. Plynu le vytékající sklovina je granulována ochlazením vodou. K převedení do roztoku se sklo drtí na velikost částic 0,5 mm a k jeho rozpouštění dochází v autoklávu za zvýšené teploty a tlaku, protože rychlost rozpouštění ve vodě je za normální teploty příliš nízká. Po rozpuštění se přidává NaOH, který zvyšuje viskozitu vzniklé kapaliny a zároveň upravuje silikátový modul vodního skla.

Silikátový modul M_s je molárním poměrem zastoupení SiO_2 a Na_2O v aktivátoru. Vodní sklo je jím charakterizováno a jedná se tak o jeden z údajů udávaných výrobcí.

2.3 Alkalicky aktivované materiály

Výsledkem působení alkalických látek na látky postavené na Si a Al jsou v členění profesora Davidovitse [4] čtyři typy materiálů:

- Bezšárovcový portlandský cement
- Strusko-alkalická pojiva
- Pojiva „Chemically Activated Fly Ash“
- Geopolymer

2.4 Geopolymery

2.4.1 Definice geopolymery

Geopolymer není možné chápat pouze jako samostatný produkt, je výsledkem technologie. Jako geopolymery označujeme anorganické polymerní materiály připravované polykondenzační reakcí základních hlinito-křemičitanových oxidů (Si_2O_5 , Al_2O_3) v zásaditém prostředí. Dojde ke vzniku kovalentních vazeb Si-O-Al. Reakce probíhá za normální teploty a tlaku. Taková reakce byla označena jako geopolymerace.

Striktní názvosloví chápe geopolymer jako produkt, který byl vytvořen z čistého metakaolinu. Jednotlivé zdroje se však na obecném termínu neshodnou. Geopolymer je však pouze jedním z typů alkalicky aktivovaných materiálů.

2.4.2 Struktura geopolymery

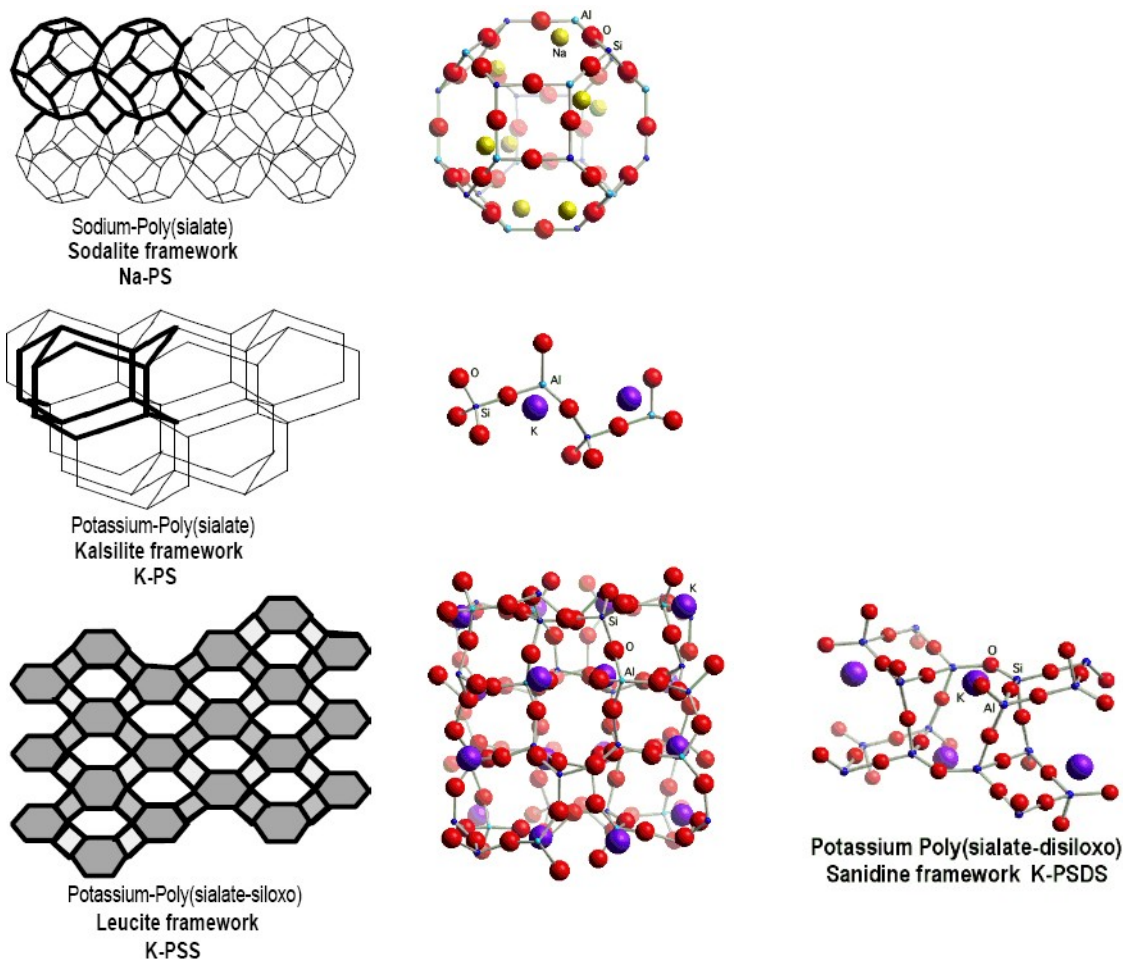
Zde je na místě zmínit termín polysialát. Jde o označení geopolymery založeného na hlinito-křemičitanové struktuře. Sialát je zkratka pro označení „silicon-oxo-aluminate“. Sialátová struktura sestává z SiO_4 a AlO_4 .

Poměr mezi Si a Al je podle [4] určující pro strukturu výsledného objektu. Pro potřeby tvorby prostorové sítě je maximální poměr Si : Al = 2 : 1, v praxi se pro jiné aplikace používají poměry až do hodnoty Si : Al = 32 : 1.

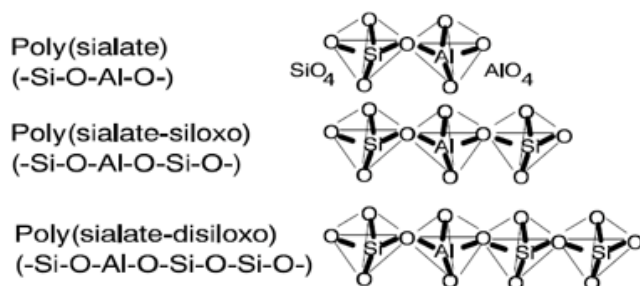
Tabulka 1: Vliv poměru Si : Al na podobu alkalicky aktivovaného materiálu

Si : Al = 1 : 1	3D síť
Si : Al = 2 : 1	
Si : Al = 3 : 1	2D charakter, polymerový materiál
Si : Al > 3 : 1	

Geopolymery jsou složeny z makromolekul. Stupeň polymerizace n se pohybuje mezi 512 a 8000. Molekulární hmotnost MW má rozpětí 50 – 850. Rozměry molekul jsou 5 - 50 (možno i 150) nm. Tyto vlastnosti geopolymérů odpovídají běžným organickým polymerům.



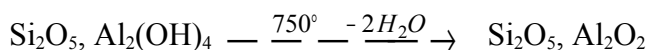
Obrázek 1: Zobrazení struktury geopolymerních materiálů, převzato z [5], [10]



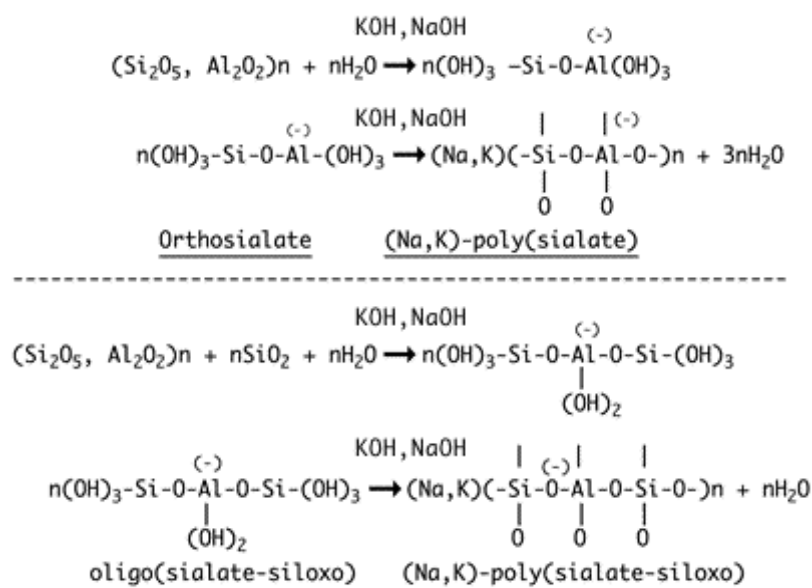
Obrázek 2: Geopolymerní řetězec, převzato z [5]

2.4.3 Příprava geopolymérů

Při výrobě potřebujeme dvě věci. Nejprve vhodnou látku, schopnou přeměnit svou strukturu, a následně příslušnou reakci. Pro geopolymerizaci je ideální kaolinit: Si_2O_5 , $\text{Al}_2(\text{OH})_4$, což není krystal, ale polymer (poly-siloxový řetězec). Při zahřátí kaolinitu (v praxi kaolinu) na 750°C dostaneme metakaolinit Si_2O_5 , Al_2O_2 ($= 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Výsledný metakaolinit je označován MK-750. Poté následuje polykondenzační reakce v zásaditém prostředí:



Ve chvíli, kdy máme látku a reakci, potřebujeme ještě nalézt vhodnou technologii výroby. Z dřívějšíka už existoval materiál, anorganické (keramické) pojivo. Cílem Davidovitse však nebylo vyrábět pojivo, ale polymery:



Obrázek 3: Proces geopolymerizace, převzato z [10]

2.5 Praktické aplikace geopolymérů

2.5.1 Aplikace ve stavebnictví

Podle [11] je látka chemicky definovaná jako (K-Ca)(Si-O-Al-O-Si-O-) Poly(sialate-siloxo) cement. Lone Star Industries a Shell spolupracovaly při vývoji nových materiálů v oblasti stavebnictví, architektury a inženýrských aplikací. Quazite materiály byly vyráběny z minerálních surovin kombinovaných s polymery a monomery. Jinými slovy, Quazite byl beton s organickým pojivem.

Lone Star se v srpnu 1983 rozhodla začít vyvíjet první vysocepevnostní geopolymerní pojiva a cementy založené na znalosti obou, jak geopolymerních, tak hydraulických cementů. Během jednoho měsíce se zformovala dceřiná společnost Pyrament, která měla exkluzivně za úkol implementaci nového pojiva na trh.

Bylo objeveno, že přidáním mleté vysokopecní strusky, což je v podstatě latentní hydraulický cement, k polysialátu typu geopolymerního, se zrychlují časy zrání a značně zlepšují pevnost v tlaku a ohybu. Na rozdíl od portlandského cementu, geopolymerní cement není založen na vápně, není proto ohrožen kyselými roztoky. Portlandské cementy jsou náchylné na kyselé prostředí. Cementy z hlinitanů vápenatých jsou velice drahé, a nechovají se uspokojivě, vykazují 30-60% hmotnostních ztrát. Poly(sialate-siloxo) typ, neboli Geopolymite, zůstává stabilní se ztrátou okolo 5-8%. Tento cement odolný vůči kyselinám tvrdne velmi rychle při pokojové teplotě a vykazuje pevnost v tlaku až 20MPa za 4 hodiny schnutí. Při testování materiálu, dle platných norem pro hydraulická pojiva, byla naměřena pevnost 70-100 MPa a to na konci cyklu zrání, po 28 dnech.

Srovnání geopolymerních pojiv a portlandského cementu je vhodné zakončit porovnáním jednoho aspektu při jejich výrobě. Vznik CO_2 při výrobě portlandského cementu je dán CaCO_3 rozkladem, kdy na 1 tuny portlandského cementu vzniká přibližně 1 tuny CO_2 . U geopolymerního pojiva je to 0,184 tuny CO_2 , což je pětikrát až šestkrát méně než u portlandského cementu.

2.5.2 Sanace těžkých kovů v matrici geopolymery

Projekt na zachycení těžkých kovů z elektrárenského popílku do geopolymerní sítě.

Realizováno Doc. Škvárou a Ing. Minaříkovou na VŠCHT [12]. Výsledkem je, že materiály připravené alkalickou aktivací popílku, přináší perspektivní možnost fixace těžkých kovů. Perspektivnost vyplývá ze zpracování odpadu, kde matricí je velmi levný materiál a tudíž snadno použitelný pro solidifikaci odpadu.

Projekt Geopolymer Inst. a Wismut GMBH na odstranění toxických látek po těžbě uranu

V rámci projektu Geocistem dotovaného Evropskou unií se prověřovala cenová efektivita aplikací geopolymerních cementů. Projekt se zaměřil na dvě německé oblasti, toxikované těžbou uranu (společností Wismut GMBH). Geopolymerní technologie je efektivním krokem, jak může být toxická zátěž sanována. Cenově není o moc nákladnější, než klasické postupy imobilizace toxických látek v betonu, má však daleko příznivější parametry v oblasti louhování a pevností [13]. Může tak směle konkurovat nákladné vitrificační metodě.

Použití anorganického polymeru k redukci množství vyloužených kovů z hnědouhelného popílku

Podle [14] produkuje spalování hnědého uhlí pro získání elektrické energie ročně tisíce tun popílku. Sanování tohoto popílku může snížit koncentrace výluhu kovů a může přispět k jeho ukládání na běžných skládkách. Geopolymerní matrice byla navržena jako potenciální stabilizační metoda pro popílek z elektrostatických filtrů a skládek popílku.

Poměr popílku a geopolymery byl měněn pro určení efektu loužení. Koncentrace kontaminantů v materiálech získaných ze skládek jsou nižší než z filtrů popílku. Naopak, popílky z filtrů byly lepší pro stabilizování těžkých kovů. Efektivní redukce zásadních koncentrací v koncentrátech byla dosažena zvláště pro kalcium, arsen, selen, stroncium a baryum.

Elektronová mikroskopie odhalila rozložení kovů získaných z popílku a vložených do matrice geopolymery. Rovněž ukázala, že nějaké prvky jsou louženy z částic popílku zabudovaných do geopolymerní fáze a další zůstaly jako nerozpustěné

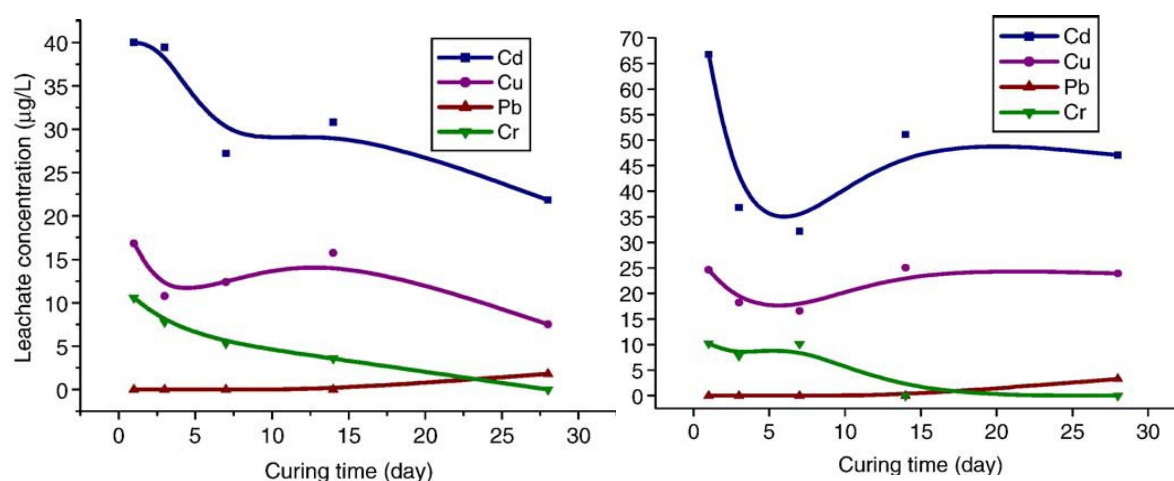
částice. Kvalitativní analýzy ukázaly, že částice popílku reagovaly s geopolymerní fází přes povrchové reakce.

Podstatné je, že pokud obsah plniva v matrici geopolymeru byl menší, než 40 hmotnostních procent, geopolymer dokázal efektivně zabránit vyloužení většiny prvků, hlavně vápníku. Při 60 hmotnostních procentech plniva vykazoval výluh podobné hodnoty, jako výluh z nesanovaného popílku. Vzorek geopolymeru mohl obsahovat až 70% plniva, při větším množství už pojivo neplnilo svou roli a vzorek nedržel pohromadě.

Studie faktorů ovlivňujících imobilizaci těžkých kovů v geopolymerech založených na popílku

V práci [15] byla zkoumána série geopolymerních matric s popílkem obsahujícím Cd(II), Cu(II), Pb(II) a Cr(III). Výsledky ukazují, že tyto těžké kovy mohou být efektivně imobilizovány v geopolymerních matricích. Navíc, koncentrace alkalického aktivátoru a různých druhů těžkých kovů má významný vliv na imobilizační chování na jeden kov v tom samém systému a těžké kovy se zdají mít velmi významný efekt na chemické a fyzikální vlastnosti finálního produktu.

V tomto článku je podstatné, že bylo vyzkoušeno několik matric a provedeno hodně loužicích testů, které ukazují různé množství vyloužených kontaminantů v závislosti na konkrétní matrici. Z výsledků vyplývá, že množství zachyceného kontaminantu závisí nejen na typu matrice, ale také na délce tuhnutí:



Graf 1: Závislost množství vyloužených kontaminantů na matrici a času tuhnutí, převzato z [15]

3 Experimentální část

3.1 Tvorba a analýza vzorků

3.1.1 Materiál - geopolymerní pojivo

V rámci bakalářské práce byly testovány vlastnosti geopolymérů připravené z průmyslové směsi Baucis H160, kam byl přidáván odpovídající aktivátor. Tento produkt nám poskytly České lupkové závody, a.s.

Získaný geopolymerní cement ani aktivátor jsme dále neupravovali, měnili jsme pouze parametry plniva.

3.1.2 Materiál - plnivo

Křemenný písek

Předpokládáme, že obsah kontaminujících prvků (těžkých kovů) je v písku zanedbatelný. Proto byl materiál použit pro zjištění výluhu vlastní geopolymerní matrice. Použita je frakce s velikostí částic pod 2 mm.

Čistá antuka

Plnivem v naší geopolymerní směsi je antuka ze zásob tenisového areálu TJ Start Liberec – Krásná Studánka. Antuka byla před použitím vysušena. Použita je frakce s velikostí částic pod 2 mm. Sítová analýza nebyla provedena.

Spikovaná antuka

Do části antuky byly podle kapitoly 3.1.3 uměle přidány kontaminanty ve formě roztoků solí těžkých kovů. Konkrétně soli niklu, zinku, chromu, kadmia a olova. Obsahy kovů jsou uvedeny vždy v příslušné kapitole, která pojednává o experimentech s touto kontaminovanou antukou.

Kal

Příkladem reálné matrice je kal získaný z čistírny odpadních vod. Pro použití byl zbaven většiny své vlhkosti důkladným vysušením. Dále byl rozdrcen a opět jsme použili frakci s velikostí částic nepřesahující 2 mm. Jeho hlavní součástí je Ca(OH)_2 , obsahuje kontaminující prvky zinek, kadmium a nikl.

3.1.3 Metoda spikování

Antuka byla nejprve usušena při 105 °C, přesítována přes síto s velikostí ok 2 mm. Pro spikování byl použit podsítný podíl. Pro homogenizaci v mokřém stavu byl použit průmyslový robot. K suché antuce byly postupně přilévány připravené roztoky solí těžkých kovů ($\text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a na patřičnou hustotu byla směs upravena přilítím destilované vody. Koncentrace roztoků vycházela z předpokladu, že se v ideálním případě přidané množství vyloučí ze 100 % zpět do vody.

Druhým požadavkem bylo to, aby po přilítí k suché antuce nevznikla příliš řídká konzistence. Následné mísení trvalo 30 minut, poté byla směs na skleněné míse sušena při 40° C po dobu 24 hodin. Po vychladnutí byl vzorek ještě homogenizován důkladným promísením v uzavřené nádobě.

Při první sérii pokusů se ukázalo, že účinnost spikování a loužení je velmi malá, s výjimkou chromu (146%) byla v řádu desetin procenta. Proto byla pro následující testy zvolena větší koncentrace výchozích roztoků solí těžkých kovů.

3.1.4 Použité formy

Pro standardizovaný a porovnatelný tvar připravených vzorků byly jako formy použity krabičky od kinofilmů o průměru podstavy 31 mm a výšce 49 mm. Zhotovené vzorky jsme zvážili. Průměrná hmotnost jednoho vzorku je 60 gramů. Krabičky od filmů je obtížné použít opakovaně, což je jejich nevýhodou.

Dále byly testovány formy z materiálu Lukopren N 1522 (dále jako Lukopren), jehož výrobcem jsou Lučební závody a.s. Kolín. Lukopren je amorfni tekutá hmota, která po přidání katalyzátoru vytvoří polymerní řetězce a získá fixovaný tvar. Výhodou je možnost vyrobit velké množství atypických, či na míru připravených forem. Rovněž oceňuji možnost znovupoužití lukoprenových forem. Nevýhody však pro aplikaci v této bakalářské práci převažují. Jednak je jimi vysoká pořizovací cena materiálu a také čas vynaložený na přípravu forem.

3.1.5 Příprava vzorků

Materiál byl připravován v souladu s příručkou pro uživatele, kterou nám k němu poskytly České lupkové závody, a.s.

Poměr plniva, které přidáváme k cementu a k aktivátoru závisí na jeho zrnitosti. Obecně platí, že čím větší zrnitost, tím více plniva je možno přidat. Pojivo přitom obepíná menší měrnou plochu plniva.

Čtyři hmotnostní díly aktivátoru jsou za míchání v nerezovém mixéru přilévány k pěti hmotnostním dílům cementu. V míchání pokračujeme až do chvíle, kdy směs dostane konzistenci tekuté pasty. Do té je přidáváno plnivo. Výsledná směs je na vibračním stole vlévána do forem, které jsou předem vytřeny oddělovačem (slunečnicový olej). Po 24 hodinách je vzorek vyndán z formy a následně pět dní tuhne v plastickém sáčku. V následujících dnech je sušen na vzduchu, dokud není proces tuhnutí u konce, což je zpravidla do dalších dvaceti jedna dnů.

Příprava pro testy

V našich testech měříme obsahy těžkých kovů ve výluzích ze tří typů materiálů. Prvním je samotné plnivo. Další vzorky jsou ponechány ve stavu, v jakém byly vyndány z formy.

Třetí skupinu tvoří drcené vzorky. Byly drceny vždy před provedením výluhu. Drcení bylo prováděno kladivem tak, aby největší rozměr fragmentů byl přibližně 1 cm. Samozřejmě přitom vznikly i mnohem menší částice. Všechn takto vzniklý materiál byl použit pro výluhy.



Obrázek 4: Geopolymerní drť - plnivo antuka, doba tuhnutí 5 dní

3.1.6 Vyluhování

Voda

Postup vychází z normy ČSN EN 12457-4 (Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů) vydané Českým normalizačním institutem. Je prováděcím předpisem k Zákonu o odpadech 185/2001 Sb. Slouží hlavně pro zkoumání anorganických složek odpadů. Pomocí standardizovaného postupu dokážeme připravit vzorek kapaliny, který následně analyzujeme a tím zjistíme obsahy jednotlivých kationtů a aniontů.

Test je stavěný na předpokladu, že se v průběhu zkoušky ustaví úplná nebo téměř úplná rovnováha mezi kapalinou a pevnou fází.

Do vzorkovnice se naváže analytický vzorek. Dále se přidá vyluhovací kapalina tak, aby poměr sušina : kapalina byl roven 1 : 10. Uzavřená vzorkovnice se umístí na třepačku, kde se třepe po dobu 24 hodin. Doporučeným způsobem třepání je otáčení „hlava-pata“.

Suspendované částice se nechají usazovat po dobu 15 minut. Potom se výluh filtruje přes membránový filtr 0,45 μm za použití vakuového nebo tlakového zařízení. Bezprostředně po výluhu se podle normy změří konduktivita, teplota a hodnota pH, volitelně oxidačně redukční potenciál.

Kyselina octová

V postupu jsme se blížili normě TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) [2]. Tato norma vychází z prostředí USA, kde už od roku 1978 existuje zákon Resource Conservation and Recovery Act (RCRA). Ten určuje nakládání s odpady, stejně jako jejich recyklaci. Norma TCLP určuje jeden typ standardizovaného testu pro konkrétní druh odpadů.

Loužícím roztokem je roztok kyseliny octové o $\text{pH} = 2,88$ (v našem případě 3,0). Poměr vzorek : loužící roztok je stanoven hodnotou 1 : 20. Předpokládáme, že se v průběhu zkoušky podaří ustavit rovnováha mezi kapalinou a pevnou fází.

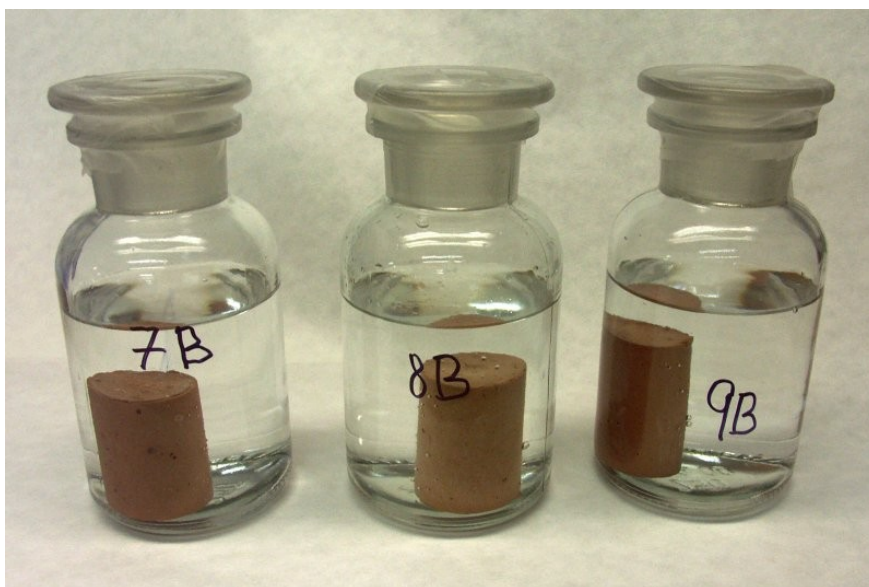
Po dobu loužení, která je 24 hodin, jsou vzorky umístěny na třepačce, nejlépe typu „hlava-pata“. Po sejmutí provádíme filtraci přes membránový filtr. Norma uvádí interval velikosti otvorů v membráně 0,6 – 0,8 μm . V této práci jsme používali filtr 0,45 μm . Filtrace probíhá za použití vakuového zařízení.

Kyselina chlorovodíková

Používáme stejný postup loužení, jako je výše popsáný u standardizovaného vodného výluhu. Místo destilované vody je však použita 1M HCl, tedy jednomolární roztok kyseliny chlorovodíkové.

Hydroxid sodný

Používáme stejný postup loužení, jako je výše popsáný u standardizovaného vodného výluhu. Místo destilované vody je však použita 1M NaOH, tedy jednomolární roztok hydroxidu sodného.



Obrázek 5: Zábrusové lahve - použití pro výluhy

3.1.7 Měření

Měření pH

Hodnota pH je definována jako záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů. K jeho měření používáme multimetry WTW Multi 340i a 350i, měřící sondy pH-Electrode SenTix 41.

Měření konduktivity

Konduktivita (též měrná elektrická vodivost, dále vodivost) popisuje schopnost látky vést elektrický proud. Tato hodnota je závislá na teplotě a určuje, jak velký počet iontů (nosičů elektrického náboje) je přítomen ve vodě. Vodivost měříme multimetry WTW Multi 340i a 350i za pomoci příslušné sondy.

Analytické měření aniontů

Měření aniontů je prováděno vlastním zařízením v laboratoři TUL. Měřicím přístrojem je iontový chromatograf Dionex ICS-90, nejistota měření činí maximálně $\pm 10\%$.

Analytické měření kationtů

Kationty měřila laboratoř firmy Aquatest a.s. Měření bylo prováděno metodou ICP-OES s maximální nejistotou měření $\pm 15\%$.

3.2 Antuka, první série experimentů

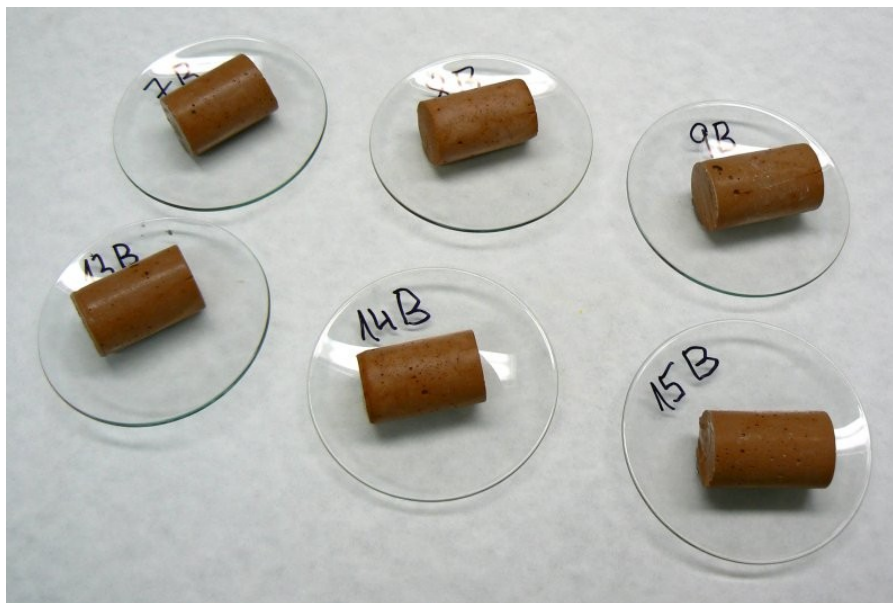
3.2.1 Materiál, postup

Zhotoveno bylo celkem 24 vzorků geopolymerního materiálu. V polovině z nich byla plnivem čistá antuka. Plnivem druhé poloviny vzorků byla spikovaná antuka. Zastoupení Cr, Cd, Ni, Pb a Zn je takové, aby se v ideálním případě ze samotné antuky vyloužilo 2,9 mg těžkého kovu na litr roztoku.

Vzorek je tvořený plnivem, kterého je v něm 30,5 %. Aktivátor je rovněž zastoupen 30,5 % a zbylých 39 % činí geopolymerní cement.

Provedeny byly dva výluhy. První po šesti dnech (1. etapa) a druhý po 28 dnech (2. etapa) od zhotovení. Vzorky byly louženy v destilované vodě (pH = 6,22), 1M roztoku NaOH (pH = 13,08) a 1M roztoku HCl (pH = 0,11).

Kromě zhotovených vzorků geopolymerního materiálu byla dále loužena čistá a naspikovaná antuka pro zjištění přirozeného pozadí. Výluh samotné antuky byl proveden pouze jednou. Obsahy kontaminantů přímo v materiálu jsou považovány za konstantní, s časem neměnné.



Obrázek 6: Geopolymerní vzorky, plnivo antuka, 1. série, 2. etapa

3.2.2 Výsledky

Tabulka 2: pH kapalin – plnivo antuka, 1. série

		HCl		H ₂ O		NaOH	
		1.etapa	2.etapa	1.etapa	2.etapa	1.etapa	2.etapa
Antuka	čistá	-0,03		7,00		13,07	
	spikovaná	0,07		10,03		13,18	
GP drť	čistá	2,18	2,07	12,32	12,20	13,24	13,45
	spikovaná	2,11	2,28	12,26	12,20	13,14	13,48
GP celý	čistý	0,63	0,35	12,09	11,68	13,04	13,46
	spikovaný	0,51	0,33	12,38	11,62	13,17	13,48

Výluh v kyselině chlorovodíkové

Tabulka 3: Výsledky výluhu kationtů – plnivo antuka, 1. série, loužící činidlo HCl

Antuka - 1. série, kyselina chlorovodíková, [mg/l]						
Materiál	Kontaminant	1. etapa	2. etapa	Materiál	1. etapa	2. etapa
Čistá antuka	Chrom	0,419		Spikovaná antuka	5,000	
	Kadmium	0,002			2,790	
	Nikl	0,169			2,730	
	Olovo	0,182			2,940	
	Zinek	0,878			3,510	
Geopolymer celý čistý	Chrom	1,370	1,670	Geopolymer celý spikovaný	2,750	2,420
	Kadmium	0,001	0,017		0,319	0,318
	Nikl	0,551	0,715		1,190	1,190
	Olovo	0,198	0,054		0,385	0,110
	Zinek	5,750	8,720		6,590	7,020
Geopolymer drť čistá	Chrom	2,000	2,570	Geopolymer drť spikovaná	3,490	4,540
	Kadmium	0,003	0,087		0,086	0,389
	Nikl	0,697	0,960		1,470	2,020
	Olovo	0,120	0,246		0,131	0,162
	Zinek	3,080	9,940		6,270	8,730

Tabulka vcelku respektuje trendy, které jsme očekávali. Hodnoty vyloužených kontaminantů jsou nižší pokud jde o vzorky, kde plnivem byla čistá antuka a také u vzorků, jež byly vcelku. Naopak u drcených vzorků jsou hodnoty vyšší.

Za povšimnutí stojí trend, že u déle tvrdnoucích vzorků je hodnota vyloužení kontaminantů vyšší. Nicméně tuto skutečnost je možno teoreticky zdůvodnit. Teprve kdybychom dělali vícebodovou analýzu, mohli bychom získanými daty proložit křivku a získat tak trend. Ne všechny geopolymerní matrice se chovají stejně a podle [15] se

zejména prvních patnáct dní tuhnutí množství zachycených kontaminantů vyvíjí v závislosti na typu matrice. Po této době se množství těžkých kovů ustálí na hodnotě, která se až do konce sledovaného období příliš nemění. Ustálený obsah kontaminantů se bude pravděpodobně podobat obsahu kontaminantů získaném v druhé etapě.

Nutné je však podotknout, že 1M HCl je natolik agresivní kyselina, že v případě průmyslového využití sanace do matrice geopolymery by s ní nepřišly reálné vzorky do styku.

Výluh v hydroxidu sodném

Zásadité prostředí nepřispělo k významnému uvolnění kationtů a aniontů louženého materiálu, jak tomu bylo v případě kyseliny chlorovodíkové. V hydroxidu sodném se oproti očekávání až na chrom významně nevyloužily jiné kontaminanty ze spikované antuky.

Tabulka 4: Výsledky výluhu kationtů – plnivo antuka, 1. série, loužící činidlo NaOH

Antuka - 1. série, hydroxid sodný, [mg/l]						
Materiál	Kontaminant	1. etapa	2. etapa	Materiál	1. etapa	2. etapa
Čistá antuka	Chrom	0,083		Spikovaná antuka	4,910	
	Kadmium	<0,003			0,028	
	Nikl	0,028			0,066	
	Olovo	0,072			1,290	
	Zinek	<0,010			1,230	
Geopolymer celý čistý	Chrom	0,022	0,027	Geopolymer celý spikovaný	0,040	0,030
	Kadmium	<0,003	0,022		<0,003	0,019
	Nikl	0,056	0,013		0,047	0,012
	Olovo	0,042	0,041		0,098	0,050
	Zinek	0,619	0,455		0,615	0,449
Geopolymer drť čistá	Chrom	0,046	0,047	Geopolymer drť spikovaná	0,053	0,061
	Kadmium	0,007	0,025		0,006	0,033
	Nikl	0,133	0,041		0,144	0,043
	Olovo	0,104	0,044		0,203	0,144
	Zinek	0,878	0,810		0,909	0,902

Výluh ve vodě

Vodný výluh je standardizovaný podle ČSN EN 12457-4. Podle této normy jsme postupovali i v případě testů s louhem a kyselinou, avšak zkoumali jsme širší rozsah kationtů. Kompletní tabulka vodného výluhu je v Příloze A. Zde uvedená tabulka zobrazuje vyloužené množství pouze u některých (spikovaných) kationtů.

V následující tabulce jsou zobrazeny obsahy těžkých kovů jak v čisté, tak ve spikované antuce. Předpokládaná hodnota je vypočítaná podle množství solí těžkých kovů, které byly do antuky přidány (viz bod 3.1.3 této práce). Účinnost porovnává předpokládaný obsah kontaminantů ve výluhu a skutečné množství vyloužené ze spikované antuky.

Tabulka 5: Účinnost spikování kovů - plnivo antuka, 1. série, loužící činidlo voda

	Čistá antuka [mg/l]	Spikovaná antuka [mg/l]	Předpoklad [mg/l]	Účinnost [%]
Chrom	0,007	4,230	2,9	145,9
Kadmium	<0,003	0,009	2,9	0,3
Nikl	<0,006	0,027	2,9	0,9
Olovo	<0,010	<0,010	2,9	0,0
Zinek	<0,010	0,022	2,9	0,8

Při první sérii pokusů se ukázalo, že účinnost spikování a loužení je velmi malá, s výjimkou chromu (146%) byla v řádu desetin procenta. Proto byla pro následující testy zvolena větší koncentrace výchozích roztoků solí těžkých kovů.

Komentář je tak možno učinit pouze v případě chromu. V geopolymerních vzorcích vidíme, že jeho koncentrace se pohybuje v řádu desetin mg/l. Proto lze jeho fixaci v geopolymerní matici označit za úspěšnou.

Tabulka 6: Výsledky výluhu – plnivo antuka, 1. série, loužící činidlo voda

Antuka - 1. série, voda, [mg/l]								
Materiál	Typ	Druh	1. etapa	2. etapa	Materiál		1. etapa	2. etapa
Čistá antuka	Kationty	Chrom	0,007		Spikovaná antuka	Kationty	4,230	
		Kadmium	<0,003				0,009	
		Nikl	<0,006				0,027	
		Olovo	<0,010				<0,010	
		Zinek	<0,010				0,022	
	Anionty	Chlorid	5,94			Anionty	5,86	
		Dusitan	<0,10				<0,10	
		Bromid	<0,10				<0,10	
		Dusičnan	0,62				0,56	
		Fosforečnan	<0,10				<0,10	
		Síran	5,09				9,83	
Geopolymer celý čistý	Kationty	Chrom	0,016	0,013	Geopolymer celý spikovaný	Kationty	0,013	0,015
		Kadmium	<0,003	<0,003			<0,003	<0,003
		Nikl	0,057	0,007			0,056	0,008
		Olovo	<0,010	<0,010			<0,010	<0,010
		Zinek	0,416	0,032			<0,010	0,039
	Anionty	Chlorid	17,70	24,10		Anionty	21,70	21,00
		Dusitan	1,79	<0,10			<0,10	0,60
		Bromid	<0,10	<0,10			<0,10	<0,10
		Dusičnan	<0,10	<0,10			2,12	0,70
		Fosforečnan	<0,10	<0,10			<0,10	<0,10
		Síran	192,00	329,00			215,00	311,00
Geopolymer drť čistá	Kationty	Chrom	0,030	0,039	Geopolymer drť spikovaná	Kationty	0,025	0,046
		Kadmium	0,006	0,004			0,005	0,004
		Nikl	0,126	0,028			0,124	0,032
		Olovo	<0,010	<0,010			<0,010	<0,010
		Zinek	0,821	0,025			0,721	0,039
	Anionty	Chlorid	29,40	49,50		Anionty	35,30	59,70
		Dusitan	6,09	0,90			8,07	1,00
		Bromid	<0,10	0,70			<0,10	78,40
		Dusičnan	71,10	6,80			73,20	8,80
		Fosforečnan	<0,10	10,00			15,90	10,70
		Síran	392,00	756,00			400,00	777,00

3.3 Série experimentů s pískem

Křemenný písek podle teorie obsahuje zanedbatelné množství prvků, které se podaří v testech vyloužení zaznamenat. Vzorky s tímto materiálem slouží pro zjištění přirozeného pozadí výluhu z geopolymerních vzorků.

První etapa vzorků byla získána z výluhu provedeného po pětidenním tuhnutí, vzorky v druhé etapě byly louženy po dvaceti pěti dnech tuhnutí.

3.3.1 Materiál

Použita je frakce s velikostí částic pod 2 mm. Hmotnostní zastoupení písku bylo ve vzorku geopolymery 30,5 %. Dalších 30,5 hmotnostních procent tvořil alkalický aktivátor a 39 % geopolymerní cement.

3.3.2 Výsledky

Ačkoliv rozložení velikosti zrn písku nebylo měřeno, jeho zrnka byla větší, než částice antuky v ostatních testech. Při přípravě by proto potenciálně nebyl problém přidat větší hmotnostní zastoupení písku, než je uvedeno výše.

Tabulka 7: *pH kapalin – plnivo písek*

	Kyselina octová		Voda	
	1.etapa	2.etapa	1.etapa	2.etapa
Písek	3,10		8,75	
GP drt'	8,86	6,75	12,14	12,04
GP celý	4,70	4,48	12,09	11,45

Tabulka 8: *Vodivost kapalin – plnivo písek*

	Kyselina octová, [mS/cm]		Voda, [mS/cm]	
	1.etapa	2.etapa	1.etapa	2.etapa
Písek	0,345		0,0045	
GP drt'	4,10	4,65	8,85	4,27
GP celý	2,42	2,07	5,06	1,44

Tabulka 9: Výsledky výluhu - plnivo písek, loužící činidlo kyselina octová

Písek – kyselina octová, [mg/l]				
Materiál	Typ	Druh	1. etapa	2. etapa
Písek	Kationty	Chrom	<0,005	
		Kadmium	<0,003	
		Nikl	<0,006	
		Olovo	0,027	
		Zinek	0,031	
	Anionty	Chlorid	<10,00	
		Dusitan	<0,10	
		Bromid	-	
		Dusičnan	<0,15	
		Fosforečnan	-	
		Síran	<10,00	
Geopolymer celý	Kationty	Chrom	<0,005	0,006
		Kadmium	<0,003	<0,003
		Nikl	0,034	0,025
		Olovo	<0,010	<0,010
		Zinek	0,080	0,042
	Anionty	Chlorid	10,80	10,20
		Dusitan	<0,10	<0,10
		Bromid	5,00	-
		Dusičnan	2,50	0,28
		Fosforečnan	<0,10	-
		Síran	121,00	38,50
Geopolymer drt	Kationty	Chrom	<0,005	<0,005
		Kadmium	<0,003	<0,003
		Nikl	0,080	0,011
		Olovo	<0,010	<0,010
		Zinek	0,017	<0,010
	Anionty	Chlorid	14,60	22,40
		Dusitan	<0,10	<0,10
		Bromid	130,00	-
		Dusičnan	2,30	0,84
		Fosforečnan	8,00	-
		Síran	221,00	186,00

Ze samotného písku se v kyselině octové nepodařilo vyloužit podstatné koncentrace kontaminantů, což plně odpovídá teoretickým předpokladům.

Proto jsou zajímavé hodnoty koncentrací kationtů a aniontů v geopolymerním materiálu. To především u síranu a chloridu. Koncentraci vylouženého bromidu způsobila s největší pravděpodobností chyba měření.

Některé testy na anionty nebyly provedeny. Měření probíhalo v laboratoři Aquatestu a.s., nikoliv ve vlastní laboratoři TUL.

Tabulka 10: Výsledky výluhu - plnivo písek, loužící činidlo voda

Písek – voda, [mg/l]				
Materiál	Typ	Druh	1. etapa	2. etapa
Písek	Kationty	Chrom	<0,005	
		Kadmium	<0,003	
		Nikl	<0,006	
		Olovo	<0,010	
		Zinek	0,024	
	Anionty	Chlorid	0,90	
		Dusitan	<0,10	
		Bromid	<0,10	
		Dusičnan	0,50	
		Fosforečnan	<0,10	
		Síran	2,00	
Geopolymer celý	Kationty	Chrom	0,005	0,016
		Kadmium	<0,003	<0,003
		Nikl	0,084	<0,006
		Olovo	<0,010	<0,010
		Zinek	0,034	0,027
	Anionty	Chlorid	21,70	12,10
		Dusitan	4,20	<0,10
		Bromid	<0,10	-
		Dusičnan	2,00	0,62
		Fosforečnan	5,30	-
		Síran	244,00	115,00
Geopolymer drť	Kationty	Chrom	0,014	0,063
		Kadmium	<0,003	<0,003
		Nikl	0,168	<0,006
		Olovo	0,015	<0,010
		Zinek	0,027	0,034
	Anionty	Chlorid	29,00	31,40
		Dusitan	13,40	0,14
		Bromid	<0,10	-
		Dusičnan	2,50	1,72
		Fosforečnan	6,30	-
		Síran	413,00	415,00

Podobně jako u tabulky výluhu z kyseliny octové je zde uvedena pouze tabulka se spikovanými těžkými kovy. Kompletní výsledky výluhu jsou v Příloze C.

Hodnoty koncentrací vyloužených kationtů kovů jsou zanedbatelné v čistém písku, stejně jako v geopolymerním materiálu. To je důležitým vodítkem pro hodnocení výsledků ze vzorků, kde byla plnivem spikovaná antuka.

Na stránce aniontů vidíme vysokou koncentraci vylouženého síranu, podobně jako při testu v kyselině octové. Limitním množstvím pro zařazení do nejpřísnější, tedy první, třídy vyluhovatelnosti podle Hodnocení vyluhovatelnosti odpadů [1] je

u síranů 500 mg/l. Toto množství zde není překročeno. U chloridu je limitní hodnotou koncentrace také 500 mg/l, což je zde splněno s velkou rezervou.

Problémem jsou dusitany. Jejich limitní hodnota vyloužení je 1 mg/l. To v souvislosti s našimi kusými výsledky znamená nutnost bedlivě sledovat hodnoty vyloužených dusitanů z pozdějších vzorků.

V návaznosti na [1] je nutné zmínit i hodnotu pH. Pokud je vyšší než 12, nelze už z tohoto důvodu zařadit materiál ani do druhé třídy vyluhovatelnosti. Zde máme trend klesajícího pH s postupujícím časem tuhnutí. Hodnoty zůstávají však příliš vysoké, proto je nutné důsledně sledovat pH i při pozdějších pokusech.



Obrázek 7: Geopolymerní vzorek - před drcením, plnivo písek, doba tuhnutí 5 dní



Obrázek 8: Geopolymerní vzorek - začátek drcení, plnivo písek, doba tuhnutí 27 dní

3.4 Antuka, druhá série experimentů

3.4.1 Materiál, postup

Zhotoveno bylo osm vzorků materiálu, kde byla plnivem čistá antuka. Dalších osm vzorků mělo coby plnivo spikovanou antuku. Předpokládané obsahy jednotlivých těžkých kovů jsou v následující tabulce.

Tabulka 11: Spikování antuky - druhá série experimentů

	Chrom	Kadmium	Nikl	Olovo	Zinek
Předpokládaná hodnota [mg/l]	2,9	9,4	134	1380	1420

Vzorek je tvořený plnivem, kterého je v něm 30,5 %. Aktivátor je rovněž zastoupen 30,5 % a zbylých 39 % činí geopolymerní cement.

Loužena byla i samotná čistá a naspikovaná antuka pro zjištění přirozeného pozadí. Tento výluh byl proveden pouze jednou, hodnoty kontaminantů v ní obsažené se totiž v čase nemění.

U zbytku vzorků byly provedeny dva výluhy. První po sedmi dnech (1. etapa) a druhý po dvaceti sedmi dnech (2. etapa). Vzorky byly louženy v destilované vodě (pH = 6,22) a kyselině octové s pH = 3,00. Kyselina byla vybrána na základě normy TCLP.

3.4.2 Výsledky

Tabulka 12: pH kapalin – plnivo antuka, 2. série

		kys. octová		voda	
		1.etapa	2.etapa	1.etapa	2.etapa
Antuka	čistá	4,15		7,90	
	spikovaná	3,95		6,17	
GP drť	čistá	10,50	7,17	12,42	11,80
	spikovaná	10,10	7,05	12,42	11,73
GP celý	čistý	4,75	4,70	12,21	11,23
	spikovaný	4,85	4,74	12,12	11,19

Tabulka 13: Vodivost kapalin – plnivo antuka, 2. série

		kys. octová [mS/cm]		voda [mS/cm]	
		1.etapa	2.etapa	1.etapa	2.etapa
Antuka	čistá	1,33		5,64	
	spikovaná	0,86		1,36	
GP drť	čistá	4,66	4,35	9,87	5,33
	spikovaná	5,20	5,12	11,30	6,82
GP celý	čistý	2,08	2,04	4,10	1,76
	spikovaný	2,82	2,33	5,35	2,40

Tabulka 14: Výsledky výluhu – plnivo antuka, 2.série, loužící činidlo kyselina octová

Antuka – 2. série, kyselina octová, [mg/l]								
Materiál	Typ	Druh	1. etapa	2. etapa	Materiál	Typ	1. etapa	2. etapa
Čistá antuka	Kationty	Chrom	0,009		Spikovaná antuka	Kationty	0,126	
		Kadmium	0,010				3,660	
		Nikl	0,020				14,700	
		Olovo	0,133				40,600	
		Zinek	0,555				155,000	
	Anionty	Chlorid	0,60			Anionty	19,70	
		Dusitan	<0,10				<0,10	
		Bromid	<0,10				<0,10	
		Dusičnan	1,50				237,00	
		Fosforečnan	1,40				1,30	
		Síran	9,80				107,00	
Geopolymer celý čistý	Kationty	Chrom	<0,005	<0,005	Geopolymer celý spikovaný	Kationty	0,013	<0,005
		Kadmium	<0,003	<0,003			0,007	0,005
		Nikl	0,036	0,048			0,084	0,169
		Olovo	<0,010	<0,010			0,350	0,240
		Zinek	0,246	0,537			0,953	1,390
	Anionty	Chlorid	10,90	4,80		Anionty	25,10	13,00
		Dusitan	<0,10	0,60			<0,10	<0,10
		Bromid	<0,10	<0,10			<0,10	<0,10
		Dusičnan	1,50	1,80			165,00	86,00
		Fosforečnan	1,00	<0,10			1,40	<0,10
		Síran	105,00	67,10			235,00	128,00
Geopolymer drť čistá	Kationty	Chrom	<0,005	<0,005	Geopolymer drť spikovaná	Kationty	0,006	<0,005
		Kadmium	<0,003	<0,003			<0,003	<0,003
		Nikl	0,060	0,031			0,048	0,104
		Olovo	<0,010	<0,010			<0,010	<0,010
		Zinek	0,215	0,414			0,228	0,402
	Anionty	Chlorid	16,60	16,20		Anionty	33,80	34,20
		Dusitan	<0,10	<0,10			<0,10	9,10
		Bromid	<0,10	<0,10			<0,10	<0,10
		Dusičnan	2,10	1,30			253,00	230,00
		Fosforečnan	1,50	<0,10			1,60	<0,10
		Síran	239,00	260,00			457,00	465,00

Tabulka 15: Výsledky výluhu - plnivo antuka, 2. série, loužící činidlo voda

Antuka – 2. série, voda, [mg/l]								
Materiál	Typ	Druh	1. etapa	2. etapa	Materiál	Typ	1. etapa	2. etapa
Čistá antuka	Kationty	Chrom	<0,005		Spikovaná antuka	Kationty	<0,005	
		Kadmium	<0,003				5,440	
		Nikl	0,012				8,380	
		Olovo	<0,010				3,160	
		Zinek	0,178				110,000	
	Anionty	Chlorid	2,50			Anionty	34,00	
		Dusitan	<0,10				<0,10	
		Bromid	<0,10				<0,10	
		Dusičnan	4,90				500,00	
		Fosforečnan	<0,10				<0,10	
Síran	3,80		154,00					
Geopolymer celý čistý	Kationty	Chrom	<0,005	0,005	Geopolymer celý spikovaný	Kationty	<0,005	0,012
		Kadmium	<0,003	<0,003			<0,003	<0,003
		Nikl	0,058	0,034			0,062	0,027
		Olovo	<0,010	<0,010			0,072	0,051
		Zinek	0,269	3,550			0,419	0,221
	Anionty	Chlorid	18,10	9,10		Anionty	45,60	26,50
		Dusitan	0,70	0,60			0,60	0,30
		Bromid	<0,10	<0,10			<0,10	<0,10
		Dusičnan	3,00	2,70			328,00	179,00
		Fosforečnan	3,40	<0,10			7,30	<0,10
Síran	191,00	127,00	437,00	270,00				
Geopolymer drť čistá	Kationty	Chrom	0,008	0,043	Geopolymer drť spikovaná	Kationty	0,011	0,024
		Kadmium	<0,003	<0,003			<0,003	<0,003
		Nikl	0,123	0,051			0,073	0,053
		Olovo	<0,010	<0,010			0,180	0,066
		Zinek	0,302	0,704			0,269	0,195
	Anionty	Chlorid	30,10	26,50		Anionty	73,60	61,70
		Dusitan	2,70	0,90			5,30	0,30
		Bromid	<0,10	<0,10			<0,10	<0,10
		Dusičnan	3,70	3,10			555,00	465,00
		Fosforečnan	69,30	4,40			17,00	<0,10
Síran	460,00	413,0	1065,00	831,00				

Tabulky zobrazují pouze zastoupení sledovaných prvků. Kompletní výsledky výluhů jsou v Příloze B.

Pro lepší orientaci následují grafy, které lépe zobrazí trendy ve vyluhování jednotlivých kationtů a aniontů a umožní lepší zhodnocení úspěšnosti této série experimentů.

3.4.3 Vyhodnocení - kationty

I přestože jsme antuku obohatili o větší koncentrace těžkých kovů, nedočkali jsme se očekávaného výsledku. Tím by bylo vyloužení předpokládané koncentrace kontaminantů. Námi dosažené hodnoty jsou v následující tabulce.

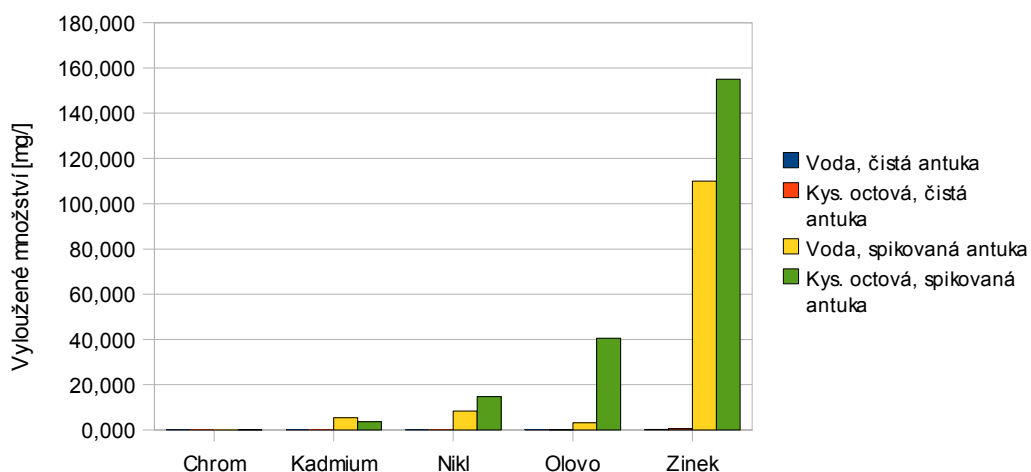
Tabulka 16: Účinnost spikování kovů - plnivo antuka, 2. série, loužící činidlo voda

	Čistá antuka [mg/l]	Spikovaná antuka [mg/l]	Předpoklad [mg/l]	Účinnost [%]
Chrom	<0,005	<0,005	2,9	0,0
Kadmium	<0,003	5,440	9,4	57,9
Nikl	0,012	8,380	134	6,3
Olovo	<0,010	3,160	1380	0,2
Zinek	0,178	110,000	1420	7,7

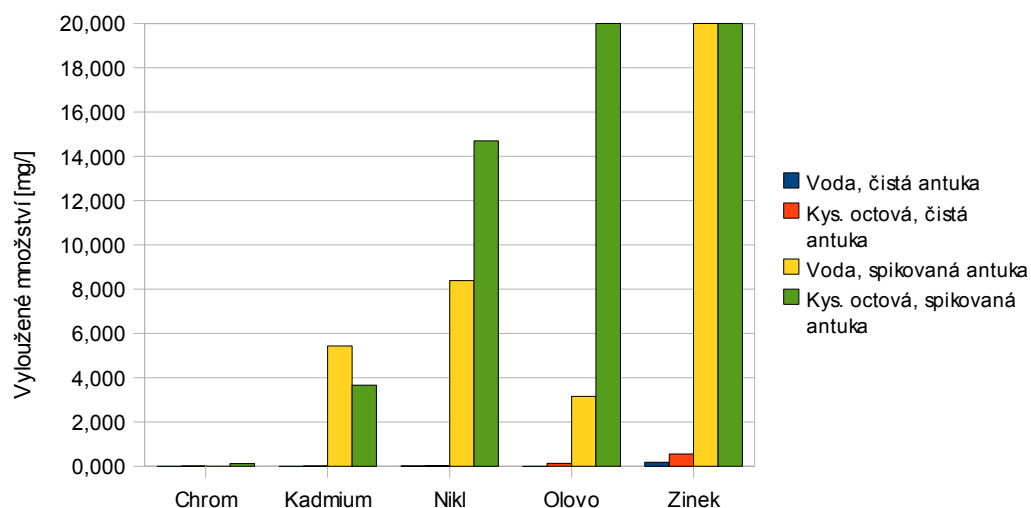
Takto snížené množství výluhu je způsobeno zabudováním kontaminantů v samotné antuce.

Celkové množství kontaminantů

Množství kontaminantů obsažených ve spikovaném materiálu je až s výjimkou chromu vyšší, než v čisté antuce. Z hlediska tříd vyluhovatelnosti [1] je zásadní zejména koncentrace kadmia. Norma připouští pouze 0,005 mg/l, ze spikovaného materiálu je vylouženo řádově 1000× větší množství. S výrazným odstupem následují další kovy. V případě niklu a olova je přípustná koncentrace 0,1 mg/l. Nikl ji překračuje 80×, olovo 30×. Limitní hodnota výluhu zinku je 5,0 mg/l. Zde je naměřena 20× vyšší koncentrace.



Graf 2: Výluh kationtů - čistá a spikovaná antuka, 2. série

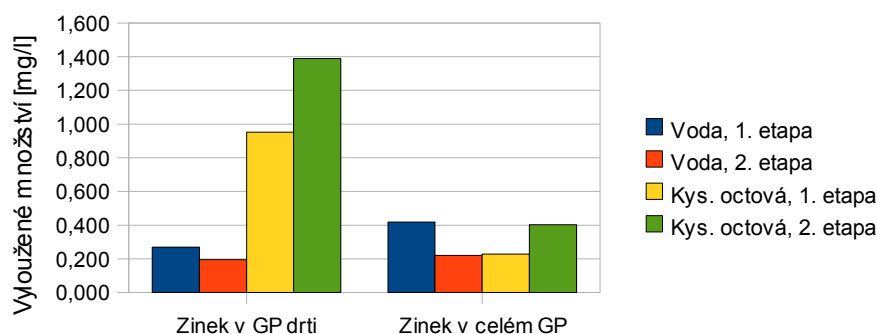


Graf 3: Výřez z grafu výluhu kontaminantů - čistá a spikovaná antuka, 2. série

Problematika výluhu zinku

Množství zinku ve spikované antuce dosahuje 110 mg/l, i když podle [1] by tato hodnota v ideálním případě, pro první třídu vyluhovatelnosti, neměla přesáhnout 5 mg/l.

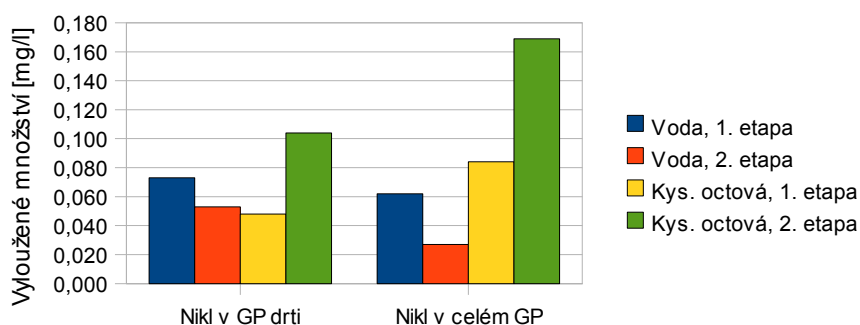
Z grafu je patrné, že množství zinku ve vodném výluhu nepřesahuje hodnotu 0,5 mg/l, což je velice uspokojivý výsledek.



Graf 4: Výluh zinku - spikovaná antuka, 2. série

Problematika výluhu niklu

Zastoupení niklu ve spikovaném materiálu činí přibližně 9 mg/l. Koncentrace určená první třídou vyluhovatelnosti je 0,1 mg/l.



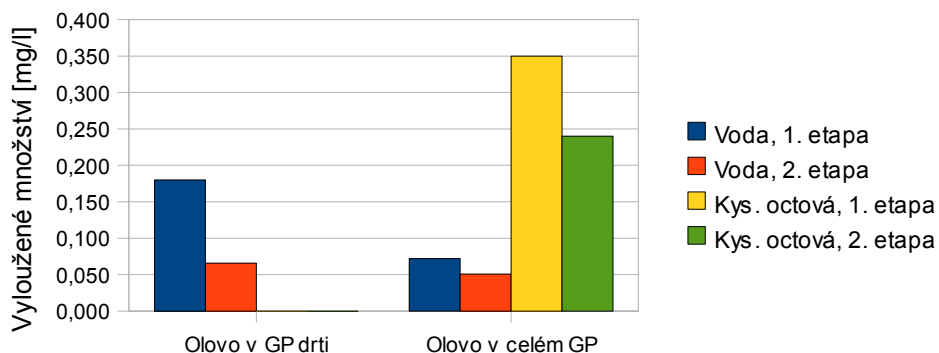
Graf 5: Výluh niklu - spikovaná antuka, 2. série

Hodnoty vylouženého množství niklu ukazují na jeho úspěšné zafixování v geopolymerní matici.

Problematika výluhu olova

Zastoupení olova ve spikované antuce je přibližně 3 mg/l. Množství vyluhování z geopolymerního vzorku by nemělo přesáhnout 0,1 mg/l, aby splnilo limitní koncentraci určenou první třídou vyluhovatelnosti.

Olovo bylo rovněž s jistou měrou úspěšnosti zafixováno. Jeho vyloužené množství v kyselině je padesátkrát menší, než množství, které se vyloužilo z nesanovaného materiálu.

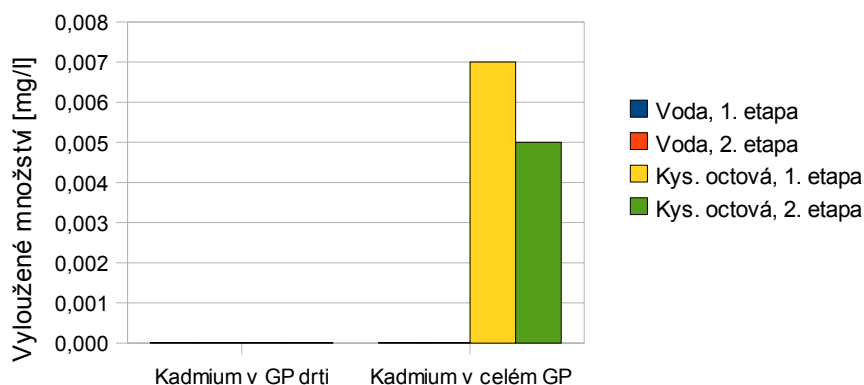


Graf 6: Výluh olova - spikovaná antuka, 2. série

Hodnota koncentrace olova v naší geopolymerní matici při výluhu ve vodě ukazuje na trend, že s postupujícím časem se zvyšuje množství zafixovaného kontaminantu. Tento trend je kladný, protože ve druhé etapě už náš drcený materiál splňuje i hodnotu určenou první třídou vyluhovatelnosti.

Problematika výluhu kadmia

Otázka, jakým způsobem se podaří v matici geopolymery zachytit kadmium, vyplývá z grafu zastoupení jednotlivých kontaminantů ve spikované antuce. Značné omezení zde hraje hodnota limitního množství vylouženého kadmia, stanovená v [1]. Její velikost je pouze 0,005 mg/l. Ze spikované antuky se nám kadmium podařilo vyloužit v koncentraci 5,5 mg/l.



Graf 7: Výluh kadmia - spikovaná antuka, 2. série

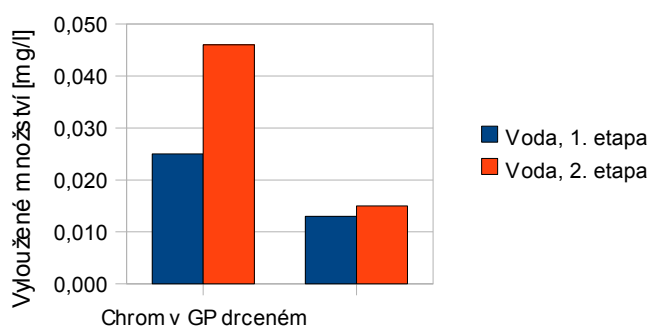
Graf zachycuje hodnoty získané z výluhů ve vodě a v kyselině. Ukazuje, že v čistém geopolymerním materiálu se nachází množství kadmia pod mezí detekce.

Podle našeho výsledku se geopolymér jeví ve stabilizaci kadmia jako velice účinný prostředek. Hodnoty určené normou pro nejpřísnější, tedy první, třídu vyluhovatelnosti, jsou zde splněné. Vyloužení v kyselině octové již není pod mezí detekce, avšak i zde je koncentrace kadmia nízká.

Komentář k fixaci chromu

Aby se materiál vešel do první třídy vyluhovatelnosti, muselo by být množství chromu ve vodném výluhu menší než 0,1 mg/l. Při první sérii experimentů byl do čisté antuky naspikován chrom a vyloužená koncentrace se projevila jako dostatečná. V druhé sérii experimentů tak nebyla do materiálu přidána žádná další sůl obsahující chrom. Zde se však výsledky testů na přítomnost chromu skončily pod mezí detekce. Pravděpodobně je to důsledek neznámé chemické reakce, která proběhla při spikování další dávky roztoků solí těžkých kovů do antuky.

Můžeme se však opřít o výsledky získané z první série loužení, ovšem bez porovnání s výluhem v kyselině octové. Množství chromu vylouženého z čisté antuky činilo 0,007 mg/l, zatímco v případě spikované antuky šlo o 4,230 mg/l (více v bodu 3.2.2).



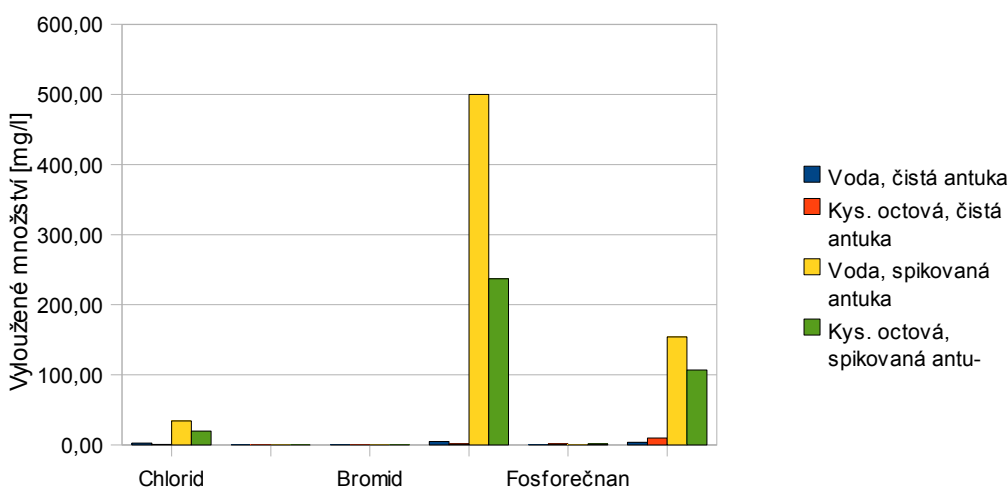
Graf 8: Výluh chromu - spikovaná antuka, 1. série - loužící činidlo voda

Z tohoto kusého výsledku se dá usoudit, že naše směs dokázala zachytit spikovaný chrom.

3.4.4 Vyhodnocení - anionty

Opět v návaznosti na Hodnocení vyluhovatelnosti odpadů [1] je nutné analyzovat také obsah aniontů ve výluzech, aby ani zde nedošlo k překročení přípustných hodnot. Situace je zde jednodušší v tom smyslu, že pro dosažení první třídy vyluhovatelnosti je potřeba splnit limitní hodnoty v oblasti chloridů, dusičnanů, dusitanů a síranů. Druhá třída vyluhovatelnosti má limitní hodnotu pouze pro dusitany.

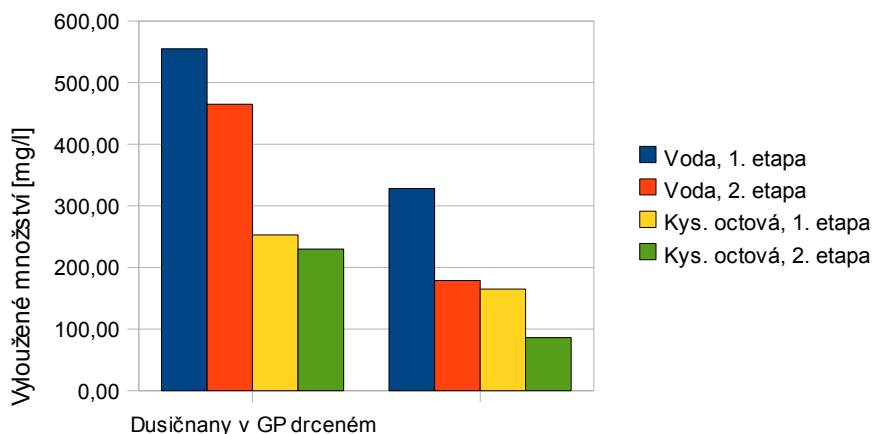
Podle grafu výluhu aniontů je vidět, že jedinou problematickou skupinou jsou dusičnany. Jejich zvýšené množství, stejně jako zvýšený obsah chloridů je v našem případě způsobený použitými solemi těžkých kovů.



Graf 9: Výluh aniontů - čistá a spikovaná antuka, 2. série

Koncentrace dusičnanů by pro první třídu vyluhovatelnosti neměla přesáhnout 100 mg/l, ve výluhu bylo nalezeno 500 mg/l. Množství, které by neměly přesáhnout chloridy a sírany, je 500 mg/l. V našem případě se limitní koncentraci neblíží chloridy (34 mg/l), stejně jako sírany (154 mg/l). Pro dusitany je stanoven maximální obsah 1,0 mg/l. Zde je jejich koncentrace pod mezí detekce jak v čisté, tak i ve spikované antuce.

Z výsledků vidíme, že dusičnany se podařilo vyloužit i z geopolymerního materiálu. Z drceného více, než z celého vzorku, ale v obou případech je hodnota koncentrace nad limitem stanoveným pro první třídu vyluhovatelnosti. Druhá třída už dusičnany nebere v potaz.



Graf 10: Výluh dusičnanů - spikovaná antuka, 2. série

3.4.5 Shrnutí druhé fáze experimentů s antukou

Pro hodnotu velikosti pH geopolymerního materiálu při výluhu ve vodě je první třídou vyluhovatelnosti stanovena limitní hodnota jedenáct. Druhá třída vyluhovatelnosti stanovuje nejvyšší možnou hodnotu pH = 12.

Hodnota pH je v pokusech mezi jedenácti až dvanácti. V případě naší geopolymerní matrice vidíme trend klesání pH výluhu v druhé etapě. Tuto souvislost jsme zaznamenali už v sérii experimentů s křemenným pískem. Tam je však pokles méně výrazný. Při uložení materiálu na skládce odpadu je hodnota pH určující pro životní prostředí. Příliš vysoké pH není vítané.

Za pozornost rovněž stojí trend, který sledujeme u zinku a niklu. Vodný výluh obsahuje menší koncentrace těžkých kovů po delším tuhnutí, zatímco v kyselině octové se jejich nižší obsahy vyluhují po kratší době tuhnutí.

To neplatí v případě olova. Obsah olova v nedrceném vzorku byl po delším tuhnutí nižší. To jak při výluhu ve vodě, tak i v kyselině octové. V drceném vzorku geopolymery nebyla zaznamenána přítomnost olova. Po příčině tohoto faktu jsme nepátrali.

Účinnost zabudování kontaminantů do geopolymerní matrice je dostačující. V návaznosti na hodnotu pH bychom mohli náš materiál bez potíží zařadit do druhé třídy vyluhovatelnosti.

3.5 Série experimentů s kalem

3.5.1 Materiál

Pro použití ve vzorcích byl kal zbaven většiny své vlhkosti důkladným vysušením. Dále byl rozdrcen a opět jsme použili frakci s velikostí částic nepřesahující 2 mm. Sítová analýza nebyla provedena, avšak zrnitost drceného kalu je vyšší, než zrnitost antuky. Hlavní součástí kalu je Ca(OH)_2 , dále obsahuje kontaminující prvky. Konkrétně zinek, kadmium a nikl.



Obrázek 9: Drcený kal

V první fázi experimentů jsme použili stejné hmotnostní zastoupení, jako při experimentech s antukou. Hmotnostní zastoupení kalu bylo 30,5 %, aktivátor tvořil dalších 30,5 % a zbývajících 39 % připadá na geopolymerní cement.

V druhé fázi jsme poměry upravili tak, aby ve směsi bylo 18 % kalu, 36 % aktivátoru a 46 % geopolymerního cementu.

3.5.2 Výsledky

V obou fázích experiment skončil, když bylo plnivo přidáváno do gelové hmoty. Při malém obsahu přidaného kalu se hmota chovala podobně, jako při experimentech s antukou. Avšak zhruba od 10 % kalu přestávala polymerovat a tvořily se pouze malé tuhé kuličky výsledného materiálu, nikoliv hmota s tekutou konzistencí.

S určitostí nelze říci, co takové chování zapříčinilo. Jednou z možných příčin je zrnitost materiálu. Opět byla použita frakce se zrnitostí částic pod dva milimetry. Sítová analýza nebyla provedena. Drcený kal byl však jemnější, než antuka.

Druhou možnou příčinou je neznámá chemická reakce plniva s geopolymerní matricí. Ani jednu z možností jsme však dále nezkoumali.



Obrázek 10: Výsledek experimentů s kalem

4 Závěr

Provedli jsme jednu sérii experimentů s křemenným pískem, dvě s antukou a jednu s kalem z čistírny odpadních vod. Křemenný písek byl použit, abychom zjistili přirozený výluh ze samotné geopolymerní matrice. Antuka posloužila pro simulaci materiálu, v kterém známe přesné koncentrace kontaminantů. Vzorky čistírenského kalu měly tvořit vyvrcholení experimentů.

Křemenný písek použitý v roli plniva dostal očekáváním. Vyloužené koncentrace těžkých kovů jsou v tomto případě zanedbatelné. Následný výluh z geopolymerní matrice prokázal, že ani v ní nejsou obsaženy těžké kovy. Zvýšená je zde pouze koncentrace síranů.

Antuka byla nejprve spikována roztoky solí těžkých kovů. Sledovány byly vyloužené koncentrace olova, kadmia, chromu, niklu a zinku. To v očekávání, že z ní zpět vyloužíme většinu přidaných těžkých kovů. Toho bylo docíleno ve výluhu v 1M roztoku kyseliny chlorovodíkové. Výsledné koncentrace kontaminantů ve výluhu z 1M roztoku hydroxidu sodného je horší.

S podobným výsledkem skončil vodný výluh geopolymerních materiálů se spikovanou antukou. Až na chrom se nám nepodařilo už ze samotné antuky vyloužit téměř žádné ostatní kontaminanty. Důvodem je neznámá chemická reakce, při níž se soli těžkých kovů navázaly už na samotnou antuku.

Pro další sérii experimentů byly do antuky doplněny větší koncentrace těžkých kovů s výjimkou chromu. Výsledky jsme tentokrát získávali z vodného výluhu a také z výluhu v kyselině octové s $\text{pH} = 3,0$.

Obsah vylouženého chromu byl pod mezí detekce. V průběhu druhého spikování se uskutečnila dále nezkoumaná chemická reakce, kterou byl chrom fixován. U ostatních kontaminantů (olovo, kadmium, nikl, zinek) byly obsahy přijatelné pro vytvoření závěrů. Výsledky byly hodnoceny z vodného výluhu dle [1] a z výluhu v kyselině octové podle [2].

Fixace těchto těžkých kovů se ukázala jako dostačující ve všech případech. Nejlepší účinnosti jsme dosáhli pro kadmium. Jeho koncentrace ve vodném výluhu ze spikované antuky je 5,5 mg/l, koncentrace v geopolymerním materiálu je pod mezí

detekce. Z hlediska stabilizace odpadních produktů v matrici geopolymery jde o velmi příznivý výsledek. Mezní hodnota výluhu kadmia pro první třídu vyluhovatelnosti je 0,005 mg/l.

Nikl překračoval koncentraci stanovenou první třídou vyluhovatelnosti 80×, olovo 30× a zinek 20×. Ve všech případech byla koncentrace těchto kontaminantů ve vodném výluhu z geopolymerního vzorku pod hranicí stanovenou pro první třídu vyluhovatelnosti. Úspěšný výsledek byl dosažen rovněž v případě chromu, kde však máme k dispozici pouze data z první série experimentů.

Jistým problémem se zdá být vysoké pH výluhu. Materiál je připravován tak, aby tvořil alternativu skládkování na skládkách nebezpečného odpadu. Z hlediska tříd vyluhovatelnosti je podstatná hodnota pH 11 pro zařazení do první a 12 pro zařazení do druhé třídy vyluhovatelnosti. V našem případě se pohybujeme až u pH 12. Trendem námi vytvořeného geopolymery je klesající pH výluhu v průběhu času tuhnutí, avšak hodnota 11,5 je stále vysoká.

Geopolymerní cement Baucis H160 může být vhodným materiálem pro sanace kontaminovaných zemín. To samozřejmě za určitých okolností a po dalším výzkumu rozvíjejícím výsledky této bakalářské práce.

Seznam použité literatury

- [1] ČSN EN 12457-4 (83 8005). *Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů*. 2003, Český normalizační institut
- [2] TCLP. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*. 1992, Prováděcí postup výluhů v kyselině octové, stanovený RCRA (Resource Conservation and Recovery Act).
URL: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/1311.pdf>
- [3] GLUCHOVSKIJ, V.D. *Gruntosilikaty*. Kijev, 1959.
- [4] DAVIDOVITS, J. *Geopolymerní odpoledne*. 2007, Přednáška na odborné téma. Vysoké učení Technické v Brně.
- [5] DAVIDOVITS, J. *Properties of Geopolymer Cements*. 1994, sborník First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kyjev, Ukrajina, s. 131 - 149.
- [6] VAN JAARSVELD, J.G.S. - VAN DEVENTER, J.S.J. - LORENZEN, L. *The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications*. 1997, Minerals Engineering, 7 (1997), s. 659 – 669.
ISSN 0892-6875
- [7] VAN JAARSVELD, J.G.S. - VAN DEVENTER, J.S.J. - LORENZEN, L. *The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics*. 1999, Materials Engineering, 1 (1999), s. 75 - 91. ISSN 0892-6875
- [8] BILČÁK, M. *Využití geopolymerních materiálů pro sanační technologie*. 2007, Ročníkový projekt. Fakulta mechatroniky a mezipodoborových inženýrských studií, Technická univerzita v Liberci. Vedoucí učitel projektu Miroslav Černík.
- [9] PERNÁ, I. *Syntéza a vlastnosti geopolymerních hydratovaných anorganických materiálů*. 2005, Disertační práce. Ústav skla a keramiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Školitel František Škvára.
- [10] GEOPOLYMER INSTITUTE. *About geopolymerization*. 1996 - 2008, Článek seznamující se základy geopolymerizace.
URL: <http://www.geopolymer.org/science/about-geopolymerization>

- [11] ČESKÁ ROZVOJOVÁ AGENTURA O.P.S. *1983 Vynález geop. vysoce pevného cementu*. 2008, Výtažek z článku věnovaného výzkumu a použití geopolymérů ve 20. stol. URL: <<http://www.claypolymers.com/cz/clay-polymer/vyuziti.html>>
- [12] MINAŘÍKOVÁ, M. *Fixace těžkých kovů v geopolymerních materiálech*. 2005, Prezentace diplomové práce. URL: <http://www.svcement.cz/ppt/sd2005-prezentace_mm-fixace_tezkych_kovu.ppt>
- [13] DAVIDOVITS, J. *Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications*. 2002, Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, Australia.
- [14] BANKOWSKI, P. - ZHOU, L. - HODGES R. *Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash*. 2004, Minerals Engineering 17 (2004), s. 159 - 166. ISSN 0892-6875
- [15] XU, J.Z. - ZHOU, Y.L. - CHANG, Q. - QU, H.Q. *Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers*. 2006, Material Letters 60 (2006), s. 820 - 822. ISSN 0167-577X

Příloha A – Kompletní výsledky výluhu – plnivo antuka, 1. série

Tabulka A.1: Výsledky výluhu - plnivo antuka, 1. série, loužící činidlo voda

Antuka - 1. série, voda, [mg/l]										
Materiál	Typ		Druh	1. etapa	2. etapa	Materiál	Typ	1. etapa	2. etapa	
Čistá antuka	Kationty	spikované	Chrom	0,007		Spikovaná antuka	Kationty	4,230		
			Kadmium	<0,003				0,009		
			Nikl	<0,006				0,027		
			Olovo	<0,010				<0,010		
			Zinek	<0,010				0,022		
		další	Draslík	1,400				3,700		
			Hořčík	0,700				0,900		
			Mangan	0,012				0,007		
			Sodík	3,600				11,600		
			Vápník	10,500				13,100		
			Železo	0,380				0,290		
			Anionty		Chlorid			5,94		Anionty
	Dusitan	<0,10					<0,10			
	Bromid	<0,10					<0,10			
	Dusičnan	0,62					0,56			
	Fosforečnan	<0,10					<0,10			
	Síran	5,09					9,83			
	Geopolymer celý čistý	Kationty	spikované	Chrom	0,016		0,013	Geopolymer celý spikovaný	Kationty	0,013
Kadmium				<0,003	<0,003	<0,003	<0,003			
Nikl				0,057	0,007	0,056	0,008			
Olovo				<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Zinek				0,416	0,032	<0,010	0,039			
další			Draslík	5,000	2,800	5,400	2,200			
			Hořčík	0,500	0,300	0,500	0,300			
			Mangan	0,020	0,147	0,040	0,280			
			Sodík	595,000	258,000	627,000	220,000			
			Vápník	2,000	2,400	2,400	9,200			
			Železo	0,200	0,070	0,320	0,110			
			Anionty		Chlorid	17,70	24,10			Anionty
Dusitan		1,79			<0,10	<0,10	0,60			
Bromid		<0,10			<0,10	<0,10	<0,10			
Dusičnan		<0,10			<0,10	2,12	0,70			
Fosforečnan		<0,10			<0,10	<0,10	<0,10			
Síran		192,00			329,00	215,00	311,00			
Geopolymer drť čistá		Kationty	spikované	Chrom	0,030	0,039	Geopolymer drť spikovaná		Kationty	0,025
	Kadmium			0,006	0,004	0,005		0,004		
	Nikl			0,126	0,028	0,124		0,032		
	Olovo			<0,010	<0,010	<0,010		<0,010		
	Zinek			0,821	0,025	0,721		0,039		
	další		Draslík	10,000	10,100			9,900		8,800
			Hořčík	0,400	0,200			0,400		0,200
			Mangan	0,022	0,010			0,022		0,021
			Sodík	1310,000	530,000			1270,000		497,000
			Vápník	3,800	3,100			3,900		3,100
			Železo	0,460	0,060			0,390		0,370
			Anionty		Chlorid			29,40		49,50
	Dusitan	6,09			0,90	8,07		1,00		
	Bromid	<0,10			0,70	<0,10		78,40		
	Dusičnan	71,10			6,80	73,20		8,80		
	Fosforečnan	<0,10			10,00	15,90		10,70		
	Síran	392,00			756,00	400,00		777,00		

Příloha B – Kompletní výsledky výluhu – plnivo antuka, 2. série

Tabulka B.1: Výsledky výluhu – plnivo antuka, 2. série, loužící činidlo voda

Antuka - 2. série, voda, [mg/l]											
Materiál	Typ		Druh	1. etapa	2. etapa	Materiál	Typ				
Čistá antuka	Kationty	spikované	Chrom	<0,005		Spikovaná antuka	Kationty	<0,005			
			Kadmium	<0,003				5,440			
			Nikl	0,012				8,380			
			Olovo	<0,010				3,160			
			Zinek	0,178				110,000			
		další	Draslík	1,400				9,600			
			Hořčík	0,600				5,600			
			Mangan	0,006				0,273			
			Sodík	2,400				13,500			
			Vápník	9,000				163,000			
	Anionty		Železo	0,230			0,070				
			Chlorid	2,50			34,00				
			Dusitan	<0,10			<0,10				
			Bromid	<0,10			<0,10				
			Dusičnan	4,90			500,00				
		Fosforečnan	<0,10		<0,10						
		Síran	3,80		154,00						
		Geopolymer celý čistý	Kationty	spikované	Chrom	<0,005	0,005	Geopolymer celý spikovaný	Kationty	<0,005	0,012
					Kadmium	<0,003	<0,003			<0,003	<0,003
					Nikl	0,058	0,034			0,062	0,027
Olovo	<0,010				<0,010	0,072	0,051				
Zinek	0,269				3,550	0,419	0,221				
další	Draslík			5,600	3,800	10,900	3,200				
	Hořčík			0,800	1,000	0,900	0,400				
	Mangan			2,310	0,025	0,017	0,013				
	Sodík			534,000	317,000	745,000	444,000				
	Vápník			3,800	5,700	5,900	3,600				
Anionty		Železo	0,190	0,160	0,160	0,120					
		Chlorid	18,10	9,10	45,60	26,50					
		Dusitan	0,70	0,60	0,60	0,30					
		Bromid	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10					
		Dusičnan	3,00	2,70	328,00	179,00					
		Fosforečnan	3,40	<0,10	7,30	<0,10					
		Síran	191,00	127,00	437,00	270,00					
		Geopolymer drť čistá	Kationty	spikované	Chrom	0,008	0,043	Geopolymer drť spikovaná	Kationty	0,011	0,024
					Kadmium	<0,003	<0,003			<0,003	<0,003
					Nikl	0,123	0,051			0,073	0,053
Olovo	<0,010				<0,010	0,180	0,066				
Zinek	0,302				0,704	0,269	0,195				
další	Draslík			16,000	6,300	15,400	10,000				
	Hořčík			0,800	0,600	0,300	0,200				
	Mangan			0,013	0,010	0,005	0,007				
	Sodík			1220,000	854,000	1470,000	1150,000				
	Vápník			5,700	5,700	3,200	4,500				
Anionty		Železo	0,320	0,260	0,100	0,120					
		Chlorid	30,10	26,50	73,60	61,70					
		Dusitan	2,70	0,90	5,30	0,30					
		Bromid	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10					
		Dusičnan	3,70	3,10	555,00	465,00					
		Fosforečnan	69,30	4,40	17,00	<0,10					
		Síran	460,00	413,0	1065,00	831,00					

Tabulka B.2: Výsledky výluhu – plnivo antuka, 2. série, činidlo kys. octová

Antuka – 2. série, kyselina octová, [mg/l]								
Materiál	Typ	Druh	1. etapa	2. etapa	Materiál	Typ	1. etapa	2. etapa
Čistá antuka	Kationty	spikované	Chrom	0,009	Spikovaná antuka	Kationty	0,126	
			Kadmium	0,010			3,660	
			Nikl	0,020			14,700	
			Olovo	0,133			40,600	
			Zinek	0,555			155,000	
		další	Draslík	4,800			6,800	
			Hořčík	5,900			5,600	
			Mangan	0,317			0,394	
			Sodík	7,700			16,500	
			Vápník	168,000			144,000	
			Železo	0,350			0,330	
	Anionty		Chlorid	0,60		Anionty	19,70	
			Dusitan	<0,10			<0,10	
			Bromid	<0,10			<0,10	
			Dusičnan	1,50			237,00	
			Fosforečnan	1,40			1,30	
Geopolymer celý čistý	Kationty	spikované	Chrom	<0,005	Geopolymer celý spikovaný	Kationty	0,013	<0,005
			Kadmium	<0,003			0,007	0,005
			Nikl	0,036			0,084	0,169
			Olovo	<0,010			0,350	0,240
			Zinek	0,246			0,953	1,390
		další	Draslík	5,800			7,900	5,300
			Hořčík	13,100			14,600	27,200
			Mangan	0,463			0,534	0,973
			Sodík	425,000			570,000	406,000
			Vápník	55,400			68,800	138,000
			Železo	0,350			0,440	0,740
	Anionty		Chlorid	10,90		Anionty	25,10	13,00
			Dusitan	<0,10			<0,10	<0,10
			Bromid	<0,10			<0,10	<0,10
			Dusičnan	1,50			165,00	86,00
			Fosforečnan	1,00			1,40	<0,10
Geopolymer drť čistá	Kationty	spikované	Chrom	<0,005	Geopolymer drť spikovaná	Kationty	0,006	<0,005
			Kadmium	<0,003			<0,003	<0,003
			Nikl	0,060			0,048	0,104
			Olovo	<0,010			<0,010	<0,010
			Zinek	0,215			0,228	0,402
		další	Draslík	12,600			10,800	11,700
			Hořčík	3,000			4,300	24,800
			Mangan	<0,005			0,007	0,111
			Sodík	1050,000			1120,000	1060,000
			Vápník	23,500			34,500	111,000
			Železo	0,170			0,130	0,160
	Anionty		Chlorid	16,60		Anionty	33,80	34,20
			Dusitan	<0,10			<0,10	9,10
			Bromid	<0,10			<0,10	<0,10
			Dusičnan	2,10			253,00	230,00
			Fosforečnan	1,50			1,60	<0,10
			Síran	239,00			457,00	465,00

Příloha C – Kompletní výsledky výluhu – plnivo písek

Tabulka C.1: Výsledky výluhu – plnivo písek, loužící činidlo voda

Písek – voda, [mg/l]					
Materiál	Typ		Druh	1. etapa	2. etapa
Písek	Kationty	spikované	Chrom	<0,005	
			Kadmium	<0,003	
			Nikl	<0,006	
			Olovo	<0,010	
			Zinek	0,024	
		další	Draslík	0,600	
			Hořčík	<0,100	
			Mangan	0,006	
			Sodík	1,000	
			Vápník	0,500	
			Železo	0,060	
	Anionty		Chlorid	0,90	
			Dusitan	<0,10	
			Bromid	<0,10	
			Dusičnan	0,50	
			Fosforečnan	<0,10	
			Síran	2,00	
Geopolymer celý	Kationty	spikované	Chrom	0,005	0,016
			Kadmium	<0,003	<0,003
			Nikl	0,084	<0,006
			Olovo	<0,010	<0,010
			Zinek	0,034	0,027
		další	Draslík	8,100	2,400
			Hořčík	0,500	0,500
			Mangan	0,027	0,020
			Sodík	628,000	262,000
			Vápník	2,300	3,000
			Železo	0,190	0,300
	Anionty		Chlorid	21,70	12,10
			Dusitan	4,20	<0,10
			Bromid	<0,10	-
			Dusičnan	2,00	0,62
			Fosforečnan	5,30	-
			Síran	244,00	115,00
Geopolymer drt	Kationty	spikované	Chrom	0,014	0,063
			Kadmium	<0,003	<0,003
			Nikl	0,168	<0,006
			Olovo	0,015	<0,010
			Zinek	0,027	0,034
		další	Draslík	12,700	5,800
			Hořčík	0,300	0,100
			Mangan	0,016	0,007
			Sodík	1020,000	581,000
			Vápník	2,200	1,900
			Železo	0,150	0,300
	Anionty		Chlorid	29,00	31,40
			Dusitan	13,40	0,14
			Bromid	<0,10	-
			Dusičnan	2,50	1,72
			Fosforečnan	6,30	-
			Síran	413,00	415,00

Tabulka C.2: Výsledky výluhu – plnivo písek, loužící činidlo kyselina octová

Písek – kyselina octová, [mg/l]					
Materiál	Typ		Druh	1. etapa	2. etapa
Písek	Kationty	spikované	Chrom	<0,005	
			Kadmium	<0,003	
			Nikl	<0,006	
			Olovo	0,027	
			Zinek	0,031	
		další	Draslík	<0,500	
			Hořčík	<0,100	
			Mangan	0,012	
			Sodík	1,700	
			Vápník	0,900	
			Železo	0,040	
	Anionty		Chlorid	<10,00	
			Dusitan	<0,10	
			Bromid	-	
			Dusičnan	<0,15	
			Fosforečnan	-	
			Síran	<10,00	
Geopolymer celý	Kationty	spikované	Chrom	<0,005	0,006
			Kadmium	<0,003	<0,003
			Nikl	0,034	0,025
			Olovo	<0,010	<0,010
			Zinek	0,080	0,042
		další	Draslík	8,900	6,000
			Hořčík	21,000	39,600
			Mangan	0,746	1,460
			Sodík	508,000	290,000
			Vápník	99,900	199,000
			Železo	0,450	1,180
	Anionty		Chlorid	10,80	10,20
			Dusitan	<0,10	<0,10
			Bromid	5,00	-
			Dusičnan	2,50	0,28
			Fosforečnan	<0,10	-
			Síran	121,00	38,50
Geopolymer drt	Kationty	spikované	Chrom	<0,005	<0,005
			Kadmium	<0,003	<0,003
			Nikl	0,080	0,011
			Olovo	<0,010	<0,010
			Zinek	0,017	<0,010
		další	Draslík	16,900	10,700
			Hořčík	6,300	64,300
			Mangan	0,007	0,536
			Sodík	958,000	717,000
			Vápník	53,800	274,000
			Železo	0,180	0,920
	Anionty		Chlorid	14,60	22,40
			Dusitan	<0,10	<0,10
			Bromid	130,00	-
			Dusičnan	2,30	0,84
			Fosforečnan	8,00	-
			Síran	221,00	186,00